533.1
E19
REMOTE STORAGE

Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe.

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der venia legendi für chemische Technologie

an der

Grofsherzogl. Bad. Technischen Hochschule zu Karlsruhe

von

Dr. Paul Eitner.

München 1902.

Druck von R. Oldenbourg.

17Feb'04 Pierce

Dem Andenken meines teuern Vaters gewidmet.

Smithsonian Inst. 98.

p10613

Vorwort.

Die im folgenden wiedergegebenen Untersuchungen wurden im Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Die Anregung zu denselben gab Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte, der dann auch stets mit regem Interesse den Fortgang der Arbeiten verfolgt und nachdrücklich gefördert hat. Es sei mir daher gestattet, an erster Stelle meinem verehrten Lehrer für seine Anteilnahme und die Förderung meiner Bemühungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Allgemeiner Teil. Seite

Einleitung 1
Definition der Explosionsgrenzen 4
Frühere Untersuchungen (Litteratur) 5
Ziele und Einteilung der Arbeit 10

I. Abschnitt. Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe mit atmosphärischer Luft.

Versuchsbedingungen 12
Darstellung und Aufbewahrung der Gase 17
Ausführung der Versuche 18
Versuchsergebnisse im einzelnen 21
Zusammenstellung der Ergebnisse 45

II. Abschnitt. Änderung des Explosionsbereiches durch verdünnende Gase.

Allgemeines 50
1. Einfluſs der Kohlensäure, wenn der Sauerstoff im Explosionsgemisch teilweise durch Kohlensäure ersetzt ist 53
2. Einfluſs der Kohlensäure, wenn dieselbe zum Explosionsgemisch zugesetzt ist 64
3. Einfluſs des Wasserdampfes 72
4. Explosionsgrenzen von Knallgasen in Mischung mit heterogenen Gasen 87
Besprechung der Ergebnisse 94

III. Abschnitt. Theoretischer Teil.

1. Bedingungsgleichung der Explosionsgrenzen 98
2. Explosionstemperaturen 101
   a) Explosionsgrenzen 103
   b) Verbrennungswärmen 105
   c) Wärmekapazität der Gase 109
   d) Ergebnisse 113

Seite

3. Entzündungstemperaturen.
   Allgemeines 114
   Zusammenstellung und Besprechung 119
4. Wärmeverluste.
   Allgemeines 121
   a) Wärmestrahlung 122
   b) Wärmeleitung 124
   c) Wärmetransport 128
   d) Dissociation der Kohlensäure 130
   e) Zusammenfassung der Wärmeverluste 132
5. Flammentemperatur an den Explosionsgrenzen . . . 134
6. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung . . 136
7. Schlufsbemerkungen 139

Untersuchungen

über die

Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe.

Die Vorgänge, welche sich in den Flammen brennender Gase abspielen, sind schon sehr häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Doch obgleich sich die namhaftesten Experimentatoren mit dieser Materie befafst haben, ist gleichwohl unsere Kenntnis derselben noch lückenhaft. Es liegt das zum Teil an der Kompliziertheit der Reaktionen, zum Teil und namentlich daran, dafs die Reaktionsgeschwindigkeiten in den brennenden Gasen aufserordentlich grofs sind, so dafs es schwer hält, einzelne Phasen der Prozesse herauszugreifen und sie dem Studium zu unterwerfen. Das gilt ebensowohl für brennende Gasstrahlen (Flammen im gewöhnlichen Sinne des Wortes), wie für explodierende Gasmischungen.

Will man mit dem Experiment an die Erforschung derartiger Probleme herantreten, so müssen die Versuchsbedingungen zunächst so einfach als möglich gewählt werden. Bevor man daher das Studium der Leuchtgasflammen und ähnlicher kompliziert zusammengesetzter brennender Gasgemische beginnen kann, müssen die Erscheinungen an einfachen reinen Gasen beobachtet und diskutiert werden.

Verhältnismäfsig einfach sind die Vorgänge bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxydgas, da beide wesentlich nur je ein Verbrennungsprodukt liefern: Wasserdampf bezw. Kohlensäure. Erheblich verwickelter sind die Erscheinungen bei den Kohlenwasserstoffen, wie Methan,

Äthylen, Acetylen, Pentan, Benzin, Benzol und bei Stoffen wie Alkohol und Äther; denn hier entsteht im Verlauf der Verbrennung eine ganze Reihe verschiedener Produkte, die sich in den hohen Temperaturen gegenseitig beeinflussen. Jedenfalls am verwickeltsten sind die Vorgänge beim Leuchtgas und allen den Gasen, die beim Verbrennen der gewöhnlichen Heiz- und Beleuchtungsmaterialien entstehen. Denn bei diesen liegen Gemische der oben genannten Gase vor, deren Zusammensetzung sich in der Flamme mit fortschreitender Verbrennung stetig ändert. Die Beurteilung der Vorgänge in solchen Flammen setzt daher die Kenntnis der an den einfachen Gasen zu beobachtenden Erscheinungen voraus.

Läfst man einen Gasstrom aus einer Öffnung in die Luft austreten, so entsteht ein Gasstrahl[1]), in dessen Umgrenzungszone eine fortwährende Mischung zwischen Gas und Luft eintritt, die um so tiefergreifend ist, je weiter der Gasstrahl fortschreitet. Das gilt sowohl für das kalte wie für das brennende Gas. Es ist daher ohne weiteres einleuchtend, dafs in brennenden Gasstrahlen die chemische Zusammensetzung des Gemisches sich von Punkt zu Punkt ändert und nur an ein und derselben Stelle einigermafsen konstant sein wird.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man das brennbare Gas vor der Entzündung in seiner ganzen Masse mit der zur Verbrennung erforderlichen Menge Luft oder Sauerstoff mischt und einen weiteren Zutritt von Luft bezw. Sauerstoff dadurch verhütet, dafs man das Gemisch in völlig geschlossenen Räumen zur Entzündung bringt. Die Verbrennung verläuft dann rasch als Explosion durch die ganze Gasmasse, überall unter den gleichen Bedingungen, die beliebig gewählt werden können. Der Explosionsversuch greift also die an einem bestimmten Punkte eines brennenden Gasstrahls sich abspielenden Vorgänge heraus und macht dieselben dem Studium zugänglich. Aus diesem Grunde werden zweckmäfsig die Verbrennungserscheinungen der Gase, soweit möglich, an explodierenden Gasmischungen beobachtet.

---

[1]) Vgl. Bunte, Über Verbrennungsvorgänge bei Gasen. Journ. f. Gasbel. 1900, S. 529 u. ff.

Was nun diese Erscheinungen selbst im einzelnen betrifft, so lassen sich dieselben an Hand der Anschauungen definieren, die allgemein für das Zustandekommen einer Gasverbrennung gelten.[1])

Wird ein entzündliches Gemenge von brennbarem Gas mit Sauerstoff oder Luft an einer Stelle rasch auf immer höhere Temperaturen erhitzt, so findet hier bei einer bestimmten Temperaturgrenze, der sog. Entzündungstemperatur, eine sehr schnell verlaufende Vereinigung der brennbaren Gasteile mit Sauerstoff statt. Das in der erhitzten Gaszone enthaltene Gasgemenge entzündet sich und verbrennt. Dabei wird eine bestimmte Wärmemenge frei, die Verbrennungswärme, die zunächst den Verbrennungsprodukten eine hohe Temperatur erteilt, die Verbrennungstemperatur. Werden hierbei durch Wärmeübertragung von der brennenden Gaszone auch die benachbarten Gasteile auf die Entzündungstemperatur erhitzt, so kommen auch diese zur Verbrennung und die Entzündung pflanzt sich fort. Diese Wärmeübertragung von der brennenden Gasschicht zur benachbarten erfordert Zeit. Dementsprechend schreitet die Entzündung mit einer gewissen mefsbaren Geschwindigkeit fort, die man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion nennt. Geschieht endlich die explosive Verbrennung in einem geschlossenen Gefäfs, so üben die durch die Verbrennungswärme ausgedehnten Gase während der Dauer der Verbrennung einen Druck auf die Gefäfswände aus. Die Höhe des Explosionsdruckes kann als Mafs für die Heftigkeit der Explosion gelten, wenn die Entzündung durch die ganze Gasmasse nahezu gleichzeitig bewirkt wird. Bunsen[2]) nennt das hierbei auftretende Druckmaximum die »Explosivität« des Gasgemisches.

---

[1]) Vgl. Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. S. 306 u. ff. Ferner: Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des Mélanges gazeux explosifs par M. M. Mallard et Le Chatelier (Ann. des Mines 1883).

[2]) Gasometr. Methoden. 2. Aufl. S. 331.

Aber bekanntlich lassen sich nicht alle Gemische von brennbarem Gas mit Luft oder Sauerstoff zur Entzündung bringen. Eine explosive Verbrennung ist nur möglich, wenn sich die Menge des brennbaren Gases in der Mischung innerhalb ganz bestimmter, von der Natur der Gemengteile und anderen Einflüssen abhängiger Grenzen bewegt. Diese Grenzen heifsen die Explosionsgrenzen des betreffenden Gases, und zwar ist der niedrigste Prozentgehalt an brennbarem Gas, bei welchem die Mischung noch explodiert, die untere, der höchste Prozentgehalt die obere Explosionsgrenze.

Alle die oben genannten Beziehungen sind schon wiederholt experimentell geprüft worden und sollen im Verlauf dieser Arbeit an geeigneter Stelle diskutiert werden.

Die Kenntnis der Explosionsgrenzen bildet die Grundlage für alle Explosionsversuche. Es mögen diese daher an erster Stelle besprochen werden.

Explosionsgrenzen.

Bevor in die Behandlung des experimentellen Materials eingetreten wird, welches den Gegenstand dieser Arbeit bildet, möge hier zunächst noch eine exakte Definition des oben kurz angedeuteten Begriffs der Explosionsgrenzen Platz finden und eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten gegeben werden.

Unter »Explosionsgrenzen« einer Gasmischung versteht man diejenigen Prozentgehalte an brennbarem Gase in der Mischung, bei welchen gerade noch eine explosive Verbrennung stattfinden kann, und bei welchen die Explosionsfähigkeit aufhört, sobald das im Überschufs in der Mischung vorhandene Gas um ein geringes vermehrt wird. Die »untere Explosionsgrenze« bezeichnet die geringste Menge an brennbarem Gase, welche die Mischung noch explosionsfähig macht; die »obere Explosionsgrenze« bezeichnet das Maximum des brennbaren Gases, welches die Mischung enthalten kann, ohne ihre Explosionsfähigkeit einzubüfsen. Das Intervall zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze enthält alle die Gaszusammensetzungen, bei denen eine Explosion möglich ist, und heifst »Explosionsbereich«.

Litteratur.

Das Studium der Gase ist schon im Anfang des vorigen Jahrhunderts ein beliebtes Arbeitsgebiet der Chemiker und Physiker gewesen, und die grundlegenden Arbeiten, auf denen sich unsere Kenntnis der Gasgesetze aufbaut, stammen aus jener Zeit. Besonderes Interesse mufsten natürlich die explosiven Verbrennungen von Gasgemischen in Anspruch nehmen, und sehr bald finden wir auch Angaben über Explosionsgrenzen, allerdings nicht unter dieser Bezeichnung und auch in anderer Form, als obige Definition verlangt.

So berichtet z. B. H. Davy[1]) in seiner klassischen Arbeit »Untersuchungen über die Flamme«, dafs 1 Mafs Knallgas ($2\,H_2 + O_2$) sich nicht mehr durch den elektrischen Funken entzünden läfst, wenn es gemischt ist mit $^1/_2$ Mafs ölbildendem Gas (Äthylen) oder $^5/_6$ Mafs Fluorsiliciumgas, mit 1 Mafs Sumpfgas oder 2 Mafs Schwefelwasserstoffgas oder 2 Mafs Salzsäuregas, mit 8 Mafs Wasserstoff, mit 9 Mafs Sauerstoff, mit 11 Mafs Stickoxydulgas. Ähnliche Angaben machen Humboldt und Gay-Lussac[2]) und auch W. Henry.[3]) Für eine Reihe von Gasen gibt Turner[4]) Grenzzahlen, zwischen denen die Explosionsfähigkeit von Wasserstoffknallgas aufhört, und erkennt, dafs die durch den Gaszusatz bewirkte Erniedrigung der Verbrennungstemperatur nicht die einzige Ursache der Explosionsverhinderung ist. Auch Regnault und Reiset[5]) geben für Wasserstoffknallgas einige Explosionsgrenzen.

Bunsen[6]) fand bei der Ausarbeitung seiner gasanalytischen Methoden, dafs Wasserstoffknallgas bei successivem Zusatz von Sauerstoff seine Explosionsfähigkeit verliert, sobald der Knallgasgehalt der Mischung auf 8,72 % herabsinkt, wäh-

---

[1]) Philosophical Transactions 1817, S. 59.
[2]) Gilberts Annalen der Physik 20, 49.
[3]) Annals of Philosophy 25, 426.
[4]) The Edinburgh philosophical Journal 12, 311.
[5]) Ann. Chem. u. Pharm. 59, 208.
[6]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 336.

rend bei einem Knallgasgehalt von 9,66 % die Mischung noch explodierbar ist. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich beim Zusatz von Kohlensäure zum Wasserstoffknallgas, nur lag hier die Grenze der Explodierbarkeit viel höher, nämlich zwischen 25,79 % und 26,18 % Knallgas. Der auslöschende Einfluſs der Kohlensäure ist also viel beträchtlicher als der des Sauerstoffs.

Während bisher hauptsächlich das Wasserstoffknallgas zu den Versuchen über Explosionsgrenzen gedient hätte, begegnen wir später bei Frankland[1]) einer vereinzelten Bestimmung für das Londoner Leuchtgas in Gemischen desselben mit Luft.

Interessante Studien über den Einfluſs der Funkenstärke auf die Entzündung explosiver Knallgasluftmischungen veröffentlichte Herwig[2]) in seiner Arbeit »über Wirkungen des Induktionsfunkens«. Es wird dabei die häufig bei Explosionen in geschlossenen Gefäſsen zu beobachtende Erscheinung erörtert, daſs die Verbrennung nur einen Teil des ganzen Gemisches durchläuft. Besonders wichtig sind die Versuche, aus denen sich ergibt, daſs unter bestimmten Umständen die Explosionsfähigkeit eines Gemisches mit steigendem Druck zunimmt, mit sinkendem Druck dagegen vermindert wird.

Sehr umfangreiche und bedeutungsvolle Versuche über die unvollständige Verbrennung von Gasen und Gasgemischen mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff (oder Stickoxydul) hat E. v. Meyer[3]) zur Ermittelung von Affinitätsgröſsen angestellt und hat dabei unter anderm auch die oberen Explosionsgrenzen[4]) von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff bestimmt.

---

[1]) Frankland, On the Igniting Point of Coal Gas. Experimental recherches, S. 536.

[2]) Pogg. Ann. 148, S. 44 (1873).

[3]) E. v. Meyer, Über die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. Journ. für prakt. Chemie, Bd. 10, S. 237 ff.

[4]) ibid. S. 330 ff.

Im Jahre 1875 hat Mallard[1]) Untersuchungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung in explosiven Gasgemischen veröffentlicht, aus denen durch Extrapolation diejenigen Gaszusammensetzungen bestimmt werden können, bei welchen diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich Null wird. Diese Punkte müssen den Explosionsgrenzen der betreffenden Gasmischungen entsprechen. Es ist dies eine eigenartige indirekte Methode zur Ermittelung dieser Konstanten.

Ein Jahr später (1876) veröffentlichte A. Wagner[2]) seine Versuche zur »Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gemengen brennbarer Gase mit Sauerstoff oder Luft«. Er erörtert zunächst an der Hand vergleichender Bestimmungen den Einflufs des Entzündungsmittels auf die Höhe der Versuchsergebnisse und kommt zu dem Schlufs, dafs ein zum Abschmelzen erhitzter feiner Platindraht der Anwendung von Induktionsfunken vorzuziehen sei. Es werden dann die Explosionsgrenzen einiger Gase in Mischung mit Sauerstoff bezw. mit Luft festgestellt und dabei auch Leuchtgas-Luftgemische untersucht. Ein Abschnitt beschäftigt sich mit der unvollständigen Verbrennung von Methan-Sauerstoffgemengen unter Mitwirkung des glühenden Platindrahtes, ein anderer mit der auslöschenden Wirkung der Kohlensäure und des Stickstoffs in solchen Explosionsgemischen.

Versuche über die Entzündlichkeit von Grubengas-Luftmischungen haben Lehmann und Wüllner[3]) im Auftrage der Preufsischen Schlagwetterkommission ausgeführt. Es handelte sich dabei wesentlich um die Bestimmung der Entzündungstemperaturen solcher Gemische, bezw. um die Ermittelung der zur Einleitung der Verbrennung erforderlichen Umstände. Bezüglich des Explosionsbereiches ergab sich, dafs Gemenge aus Grubengas und Luft im Mischungsverhältnis

[1]) Annales des Mines 1875, S. 355. Vgl. Journ. f. Gasbel. 1881, S. 60, »Über explosive Mischungen von Leuchtgas mit Luft.«

[2]) Wagner, Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1876, S. 186.

[3]) Berichte der preufs. Schlagwetterkommission. Berlin 1886, Bd. 3, S. 193.

1:16 bis 1:7 explosive Eigenschaften zeigten, was den Explosionsgrenzen 5,9 und 12,5 entsprechen würde.

In einer Arbeit »Über Erscheinungen beim Verbrennen von Gasgemischen« hat Dr. Broockmann[1]) Beobachtungen über unvollkommene Verbrennungen und über die Entzündlichkeit von Grubengas-Luftmischungen besprochen und dabei auch einige angenähert bestimmte Explosionsgrenzen angegeben.

Etwa ein Jahr später (1890) veröffentlichten Bunte und Roszkowski[2]) sehr eingehende Versuche »Über die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische«. In den Kreis der Untersuchung sind Gemische von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Leuchtgas mit Sauerstoff, Luft und einem Gemenge von 21% Sauerstoff mit 79% Kohlensäure gezogen und die Bestimmungen bei 15°, 100°, 200° und 300° C. ausgeführt. Eine Versuchsreihe mit Gasen, die durch Phosphorpentoxyd getrocknet waren, bildet den Schluſs der Arbeit.

F. Clowes[3]) bestimmte die Explosionsgrenzen einiger Gasgemische, indem er die Zündung mit einer Flamme bewerkstelligte. Die von ihm gefundenen Explosionsbereiche sind vielfach gröſser als die bisher ermittelten, was wohl auf die Eigenart seiner Versuchsanordnung zurückzuführen sein wird.

Eine Untersuchung über die Verbrennungserscheinungen bei Acetylen veröffentlichte Le Chatelier[4]) im Jahre 1895. Er bestimmte die Explosionsgrenzen dieses Gases in Mischungen mit Luft und mit Sauerstoff und zeigte, welchen groſsen Einfluſs die Weite des Explosionsgefäſses auf die Resultate ausübt. In einer besonderen Versuchsreihe sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Verbrennung in explosiven Acetylenluftgemischen verschiedener Zusammensetzung ermittelt, und auch die Entzündungstemperatur ist bestimmt. Dieselbe liegt hiernach bei 480° C.

---

[1]) Dr. Broockmann. Vgl. Journ. f. Gasbel. 1889, S. 189.
[2]) Vgl. Journ. f. Gasbel. 1890, S. 491, 524, 535, 553.
[3]) F. Clowes, Journ. Soc. Chem. Ind. 14, 1024 und 15, 418.
[4]) Compt. rend. 121, S. 1144.

F. Emich[1]) ermittelte die Länge der Induktionsfunken, die zur Entzündung dünner Wasserstoff-Knallgasschichten eben ausreichen. Er bringt diese Längen in Beziehung zu der Entzündlichkeit der Gasgemische und findet, dafs Zusatz von inerten Gasen zum Gemisch die Entzündlichkeit herabsetzt. Bei Sauerstoffzusatz tritt zunächst eine Erhöhung der Entzündlichkeit ein, bis das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff 1:1 geworden ist. Ein weiterer Zusatz von Sauerstoff wirkt dann wieder auslöschend.

In neuerer Zeit hat Le Chatelier[2]) eine Methode zur Bestimmung der Entzündlichkeitsgrenzen angegeben und hat gezeigt, dafs zwischen den Explosionsgrenzen einzelner Gase und der ihres Gemisches eine einfache numerische Beziehung besteht. In Gemeinschaft mit Boudouard[3]) hat er dann den Einfluſs von Druck und Temperatur sowie der Weite des Explosionsgefäſses auf die Resultate ermittelt und weiter die Explosionsgrenzen für eine gröſsere Anzahl von Gasen und Dämpfen in Mischung mit Luft bestimmt.

Aus der neuesten Zeit ist noch ein kurzer Bericht über einen von K. Kubierschky[4]) gehaltenen Vortrag zu erwähnen, welcher »Über Explosionen von Mischungen brennbarer Dämpfe bezw. Nebel mit Luft« betitelt ist. Der Verfasser gibt eine Methode zur Bestimmung der Explosionsgrenzen, die derjenigen von Le Chatelier und Boudouard ähnlich ist, und beschreibt unter anderm einige interessante Explosionsversuche mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen bezw. Gemischen aus Nebeln brennbarer Körper mit Luft.

Schliefslich seien noch die Arbeiten von S. Tanatar[5]) erwähnt, die sich mit der unvollkommenen Verbrennung von Gemischen aus Wasserstoffknallgas und Kohlenwasserstoffen beschäftigen. Dieselben schliefsen sich an die oben citierten Untersuchungen von E. v. Meyer an.

---

[1]) F. Emich, Mitteilungen aus dem chem. Laboratorium der K. K. Hochschule Graz 1896.

[2]) Ann. des Mines Serie 8, Bd. 19, S. 388.

[3]) Compt. rend. 1898, I. Sem., S. 1344 u. 1510.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 129.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXXV, S. 340 u. XXXVI, S. 225.

Ziele und Einteilung der Arbeit.

Vergleicht man die von den genannten Forschern erhaltenen Resultate, so ergibt sich zunächst bei vielen eine gute Übereinstimmung, trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, so dafs der Schlufs zulässig erscheint, dafs die Explosionsgrenzen ganz bestimmte, von der Natur der Gase abhängige Konstanten sind. Aber auch manche recht beträchtliche Abweichungen kommen vor, die einer Aufklärung bedürfen.

Es ergab sich daher zunächst die Aufgabe, das vorhandene Material experimentell zu prüfen und möglichst zu vermehren, um eine sichere Grundlage für Versuche über die Änderung des Explosionsbereiches durch inerte Gase und für theoretische Betrachtungen über die Abhängigkeit der Explosionsgrenzen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gasgemenge zu schaffen. In Rücksicht auf das praktische Interesse wurde die Untersuchung vorerst auf das Studium der Explosionen von Gemischen brennbarer Gase und Dämpfe mit Luft beschränkt.

Die Arbeit gliedert sich demnach in drei Abschnitte, von denen der erste Explosionsversuche mit Gemischen aus brennbaren Gasen und Dämpfen mit Luft behandelt, der zweite Untersuchungen über die Wirkung verschiedener inerter Gase auf die Weite des Explosionsbereiches wiedergibt und der dritte eine theoretische Bearbeitung der gewonnenen Resultate enthält.

Im ersten Abschnitt ist zunächst eine Beschreibung der Versuchseinrichtung und der Ausführung der Versuche gegeben. Daran schliefsen sich die Versuchsergebnisse, die mit den früher von andern Forschern ermittelten Zahlen zusammengestellt eine Übersicht über das vorhandene Material liefern. Versuche in Gefäfsen verschiedener Weite zeigen den Einflufs der Gefäfsweite auf die Höhe der Resultate. An geeigneter Stelle ist die Gültigkeit der von Le Chatelier gegebenen Beziehung zwischen der Explosionsgrenze eines Gemisches brennbarer Gase und den einzelnen Explosionsgrenzen derselben nachgewiesen und dieser Satz verallgemeinert.

Der zweite Abschnitt zeigt zunächst den Einfluſs der Kohlensäure auf die Weite der Explosionsbereiche, wenn dieselbe den Sauerstoff der Verbrennungsluft ersetzt oder dem Gemisch zugesetzt wird. In gleicher Weise wird dann der Einfluſs des Wasserdampfes untersucht, und schlieſslich sind die Explosionsgrenzen verschiedener Knallgase in Gemischen mit inerten Gasen dargestellt. Das Material ist benutzt, um die Gültigkeit des Le Chatelierschen Gesetzes in seiner allgemeinsten Form nachzuweisen.

Im dritten Abschnitt sind zunächst die Bedingungen für das Zustandekommen einer fortschreitenden Verbrennung in explosiblen Gasgemengen erörtert und in einer Gleichung zusammengefaſst, die an den Explosionsgrenzen erfüllt sein muſs, die also einen mathematischen Ausdruck für die Explosionsgrenzen darstellt. Dann sind die einzelnen Konstanten der Gleichung, die Verbrennungswärme, die Wärmekapacität und die Entzündungstemperatur der Gase einer Besprechung unterzogen, und ferner die Ergebnisse des ersten Abschnittes benützt, um die Verbrennungstemperaturen an den Explosionsgrenzen zu berechnen, die dann zur Unterscheidung von den anderweitig bestimmten »Entzündungstemperaturen« als »Explosionstemperaturen« definiert sind. Eine Besprechung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung bildet den Schluſs der Arbeit.

Vor der Widergabe der experimentellen Ergebnisse habe ich noch einer Pflicht der Dankbarkeit gegen die Herren Dr. H. Trautwein und W. Bucerius zu genügen, deren schätzenswerter Mitarbeit ich mich bei der Ausführung der umfangreichen und zeitraubenden Untersuchungen zu erfreuen hatte. Es sei mir gestattet, den beiden Herren für ihre thatkräftige und eifrige Unterstützung an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I. Abschnitt.

Explosionen brennbarer Gase und Dämpfe mit atmosphärischer Luft

Versuchsbedingungen.

Vor dem Beginn der Versuche war in erster Linie über Form und Gröfse des zu wählenden Explosionsgefäfses und über die anzuwendende Zündungsart Entscheidung zu treffen.

Für die Erzielung einer möglichst vollständigen Verbrennung erscheint die Kugelform des Gefäfses am günstigsten, wenn die Zündung von der Mitte aus erfolgt. Dagegen lassen sich die Verbrennungsvorgänge in Röhren besser verfolgen, die zudem den Vorteil bieten, dafs sie direkt zur Messung der Gasvolumina und deren Veränderungen benutzt werden können. Allerdings ist bei Röhren eine Beeinflussung der Resultate durch die abkühlende Wirkung der kalten Wandungen in höherem Mafse zu befürchten, als bei kugelförmigen Gefäfsen, indessen ist dieser Einfluſs selbst bei verhältnismäfsig grofsen Explosionsgefäfsen noch deutlich erkennbar, und eine völlige Vermeidung desselben würde zu ganz aufserordentlichen technischen Schwierigkeiten geführt haben.

Bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchung war oft Gelegenheit geboten, diesen Einfluſs zu studieren. So wurden z. B. für Wasserstoff-Luftmischungen in Gefäfsen verschiedener Weite unter sonst gleichen Bedingungen bei Funkenzündung die folgenden Explosionsgrenzen gefunden:

Explosionsgrenzen für Wasserstoff-Luft-Mischungen.

	Kugeliges Gefäfs von 1 l Inhalt	Buntesche Bürette von 110 ccm Inhalt
Untere Grenze . . .	8,7	9,45
Obere Grenze . . .	75,5	66,4

Wie ersichtlich, ist das Explosionsbereich im weiten Gefäfs gegenüber den Resultaten in der Bürette an beiden Grenzen erweitert, an der unteren allerdings nur wenig (0,75 %), an der oberen dagegen sehr beträchtlich (9,1 %). Beim Wasserstoff macht sich also der Einfluſs der Abkühlung durch die Gefäfswände ganz besonders an der oberen Explosionsgrenze bemerklich, was nicht weiter befremdet, wenn man erwägt, daſs beim Wasserstoff die Leitfähigkeit für Wärme fast siebenmal so groſs ist als bei den übrigen zweiatomigen Gasen. Es müssen daher in wasserstoffreichen Gemischen die durch Ableitung bedingten Wärmeverluste besonders groſs sein.

Auch beim Acetylen ist der Einfluſs der Gefäfsweite auf die Höhe der Resultate sehr beträchtlich (wie aus den später anzuführenden Versuchsergebnissen ersichtlich; Nr. 7, Versuche mit Acetylen), während bei anderen Gasen nur eine geringfügige Verschiebung der Explosionsgrenzen unter den oben genannten Bedingungen zu konstatieren war. So wurde z. B. im kugeligen Litergefäfs für Kohlenoxyd-Luftmischungen dieselbe untere Explosionsgrenze gefunden wie in der Bürette.

Auch andere Bedingungen sind von geradezu bestimmendem Einfluſs auf die Höhe der Versuchsergebnisse. So ist es z. B. durchaus nicht gleichgültig, ob die Explosionsversuche im geschlossenen Gefäfs bei Zündung mit dem elektrischen Funken, oder im offenen Gefäfs bei Zündung mit der Flamme vorgenommen werden, und sehr beträchtliche Unterschiede ergeben sich in letzterem Falle, wenn die Zündung einmal von oben, das andere Mal von unten her erfolgt. Auf diesen letzterwähnten Umstand hat schon Frank Clowes[1]) aufmerksam gemacht, und die hier angestellten Versuche haben seine Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt. Einige Beispiele mögen das Gesagte illustrieren.

Bei den nachstehend verzeichneten Gasen ist die untere Explosionsgrenze in einem offenen Cylinder von 62 mm Durchmesser festgestellt worden, wobei die Zündung mit

---

[1]) The detection and measurement of inflammable gas and vapour in the air, by Frank Clowes. London 1896. chapter I, pag. 1—7.

einer kleinen Bunsenflamme einmal von oben und einmal von unten her bewirkt wurde. Dabei ergaben sich die folgenden Resultate:

Untere Explosionsgrenze.

Gas-Luft-Mischungen aus Luft mit	Zündung von oben	Zündung von unten
Wasserstoff	8,5	4,5 [1])
Kohlenoxyd	—	14,4
Wassergas	12,3	6,3
Methan	6,3	5,5
Äthylen	3,4	3,4

Die Unterschiede sind also zum Teil sehr beträchtlich. Sie dürften in erster Linie wohl darin begründet sein, dafs bei der Zündung von oben die Zündflamme eine heftige Bewegung bezw. rasche Strömung der benachbarten Gasschichten hervorbringt, so dafs die entzündeten Gemengteile fortgeführt, die angrenzenden aber durch zuströmendes kaltes Gas ersetzt werden, noch ehe der Verbrennungsvorgang auf diese übertragen ist. Eine Entzündung des Gemenges wird also erst dann stattfinden können, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung bei erhöhtem Gasgehalt in der Mischung gröfser geworden ist als die durch die Flamme erzeugte Strömungsgeschwindigkeit. Bei der Zündung von unten werden diese Strömungen in viel geringerem Umfange auftreten können, da dieselben von den Wänden des Explosionsgefäfses eng begrenzt sind. Und weiter: ist die Entzündung eingetreten, so nimmt die Flamme denselben Weg, wie die durch die mechanische Bewegung der Gasschichten fortgeführte Wärme. Beide Umstände wirken in demselben Sinne: begünstigend auf die Erhaltung der Verbrennung, d. h. das Explosionsbereich erweiternd.

---

[1]) Die Explosionsflamme war hier selbst im Dunkeln nicht mehr sichtbar. Dafs die Explosion thatsächlich eingetreten war, liefs sich nur an der Volumenverminderung erkennen, wenn die Öffnung des Cylinders kurz nach der Zündung in Wasser getaucht wurde.

Wie sehr ganz im allgemeinen die Resultate der Explosionsversuche von den Versuchsbedingungen abhängig sind, möge aus folgender Zusammenstellung ersehen werden, in der für einige Gase die in der Bürette bei Funkenzündung ermittelten Grenzen mit den im offenen Cylinder von 62 mm Durchmesser bei Flammenzündung von unten erhaltenen Zahlen verglichen sind.

Gas-Luft-Mischungen aus Luft mit	Untere Grenze		Obere Grenze	
	Bürette	Cylinder	Bürette	Cylinder
Wasserstoff	9,45	4,5	66,4	—
Wassergas	12,4	6,3	66,75	71,5
Methan . . .	6,1	5,45	12,8	13,5
Äthylen	4,1	3,4	14,6	20,55

Sehr deutlich macht sich auch bei den im Verlauf der Arbeit untersuchten Dämpfen einiger niedrig siedenden Flüssigkeiten der Einfluſs der Versuchsbedingungen bemerklich. Wenn auch die hier unter verschiedenen Verhältnissen ermittelten Werte absolut genommen nicht sehr weit voneinander abweichen, so sind die Unterschiede relativ doch sehr beträchtlich. Zwei über Quecksilber angestellte Versuchsreihen mit Gemischen brennbarer Dämpfe und Luft, von welchen die eine mit der Bunteschen Bürette und Funkenzündung, die andere mit dem offenen Litercylinder und Flammenzündung von oben ausgeführt wurde, ergaben für die unteren Grenzen die nachstehenden Zahlen:

Dampf-Luft-Mischungen aus Luft mit	Untere Explosionsgrenze	
	Bürette	Cylinder
Benzoldampf	2,4	1,4
Pentandampf . . .	2,15	1,3
Benzindampf	2,4	1,1
Ätherdampf	2,8	1,6

Auch der Druck, unter welchem die Gasmischungen bei den Versuchen stehen, kann die Resultate merklich beeinflussen. Indessen hat sich dieser Einfluſs bei den verschiedenen Gasen als sehr verschieden groſs erwiesen. So wurde bei Wasserstoff zwischen $^1/_2$ und 4 Atm. stets dieselbe untere Explosionsgrenze gefunden wie bei Atmosphärendruck.

Beim Kohlenoxyd dagegen ergab sich eine beträchtliche Erweiterung des Explosionsbereiches mit Erhöhung des Druckes. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen und möge daher diese vorläufige Mitteilung hier genügen.

Bei dieser mannigfaltigen Abhängigkeit der Resultate von den Versuchsbedingungen wird man vorerst nicht erwarten dürfen, absolute Werte für die Explosionsgrenzen bei den Versuchen zu erhalten. Trotzdem haben diese Zahlen als Grenzwerte auch eine gewisse allgemeine Bedeutung, wenn die Bedingungen genau bekannt sind, unter denen sie gewonnen wurden.

Wichtig ist aber vor allem die im Verlauf dieser Untersuchung bei den vielfachen Wiederholungen der Versuche immer wieder festgestellte Thatsache, dafs unter den gleichen Bedingungen sich auch stets dieselben Werte für die Explosionsgrenzen ergaben. Danach darf vorausgesetzt werden, dafs bei strenger Einhaltung einheitlicher Versuchsbedingungen die gefundenen Werte zwar keine absoluten Gröfsen, wohl aber untereinander vergleichbar sein werden, eine Annahme, die sich auch im Laufe der Arbeit als zutreffend erwiesen hat. Da es nun für die vorliegende Untersuchung in erster Linie darauf ankam, vergleichbare Werte zu erhalten, so ergab sich vor allem die Forderung, dafs alle Versuche in ein und demselben Explosionsgefäfs angestellt würden.

In engem Zusammenhange mit der Wahl des Explosionsgefäfses steht die Wahl des bei den Versuchen zu verwendenden Zündungsmittels.

Die Zündung mit der offenen Flamme zu bewerkstelligen, verbot sich von selbst, da der Einfluſs der Gasströmungen vermieden werden mufste, und da ferner beabsichtigt war, jeweils die Kontraktion nach der Verbrennung zu bestimmen, somit die Explosionen im geschlossenen Raume vorgenommen werden mufsten. Anderseits wurde von der Verwendung glühenden Platindrahtes Abstand genommen, weil die Versuche von Lehmann und Wüllner[1]) mit glühenden

[1]) Berichte der Preufs. Schlagwetter-Kommission. Berlin 1886, Bd. 3, S. 193 ff.

Drähten bei Methanmischungen ganz ungünstige Resultate ergeben hatten. Zu der Unsicherheit der Zündung kam meist katalytische Wirkung des erhitzten Platins, und beides sollte bei der in Aussicht genommenen Arbeit vermieden werden. So blieb als Zündungsmittel nur der Induktionsfunke übrig, der ja bisher auch immer gute Dienste geleistet hatte.

Auf Grund dieser Erwägungen wurde als Explosionsgefäfs eine Büntesche Gasbürette von 19 mm lichter Weite und 110 ccm Inhalt gewählt.

Alle Versuche wurden mit ein und derselben Bürette ausgeführt, und zwar soweit möglich über Wasser als Sperrflüssigkeit. Die meisten derselben wurden indessen zur Kontrolle über Quecksilber wiederholt, wobei stets nahezu die gleichen Resultate erhalten wurden. Leichtlösliche Gase bezw. Dämpfe wurden über Quecksilber untersucht.

Da schwache Funken unsicher zünden, so wurde die Intensität derselben so weit gesteigert, dafs eine weitere Steigerung ohne Einflufs auf die Resultate blieb.

Darstellung und Aufbewahrung der Gase.

Die zur Untersuchung erforderlichen Gase wurden nach bewährten Methoden dargestellt und gereinigt. Das Nähere darüber ist bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben. Besonderes Gewicht wurde auf möglichste Reinheit der Gase und namentlich auf Luftfreiheit gelegt. Letztere wurde ganz allgemein in befriedigendem Mafse dadurch erreicht, dafs in sämtlichen bei der Entwickelung benutzten Gefäfsen zuerst die Luft durch Kohlensäure verdrängt und dann diese mittels Kalilauge wieder entfernt wurde. Der Reingehalt der verwendeten Gase wurde vor und nach jeder Versuchsreihe durch Analyse kontrolliert; er bewegte sich in der Regel zwischen 99,0 bis 99,5%.

Die Aufsammlung und Aufbewahrung geschah, soweit kleinere Gasmengen zur Verwendung kamen, in Litercylindern über Quecksilber, gröfsere Vorräte wurden in Glasflaschen von 10 bis 15 l Inhalt über Wasser als Sperrflüssigkeit aufbewahrt. Um hierbei eine Verunreinigung des Gasvorrates durch Luftbestandteile zu vermeiden, die auf dem Wege durch das

Sperrwasser hätten eindringen können, wurde das von Bunte und Roskowski[1]) für die Aufbewahrung von Gasen angegebene Verfahren in Anwendung gebracht. Siehe Fig. 14.

Das Wasser der städtischen Wasserleitung enthält nur minimale Mengen von Luft. Es wird, ohne mit Luft in Berührung gekommen zu sein, durch einen Schlauch in den mit Kohlensäure gefüllten Druckbehälter des Gasometers geleitet. Hier wird es mit Kohlensäure gesättigt und steht dann dauernd nur unter diesem Gase, kommt also niemals mit der Luft in Berührung. Aus dem Druckbehälter tritt es in die Gasvorratsflasche, in die mittels eines Hahntrichters ein wenig starker Kalilauge eingeführt wird. Dieselbe absorbiert sofort die Kohlensäure, so dafs das Gas nur mit Wasser in Berührung kommt, das frei von Luft und Kohlensäure ist. Es gelingt auf diese Weise, das aufzubewahrende Gas selbst sehr lange Zeit frei von Verunreinigungen zu erhalten, wie die von Zeit zu Zeit ausgeführten Analysen dargethan haben.

Zum Verschlufs der Flaschen dienten gesunde Korke, die in Paraffin erhitzt und nach dem Einsetzen mit feinem Siegellack überzogen waren.

Einige besondere Einrichtungen, wie sie z. B. die Versuche mit Alkoholdampf und ferner die Versuche über den Einflufs des Wasserdampfes auf die Höhe der Explosionsgrenzen erforderlich machten, sollen später beschrieben werden.

Ausführung der Versuche.

Die Bestandteile der zu prüfenden Gasmischungen wurden in der üblichen Weise und in dem gewünschten Mengenverhältnis in die Bürette eingefüllt und unter Atmosphärendruck eingestellt. Nach Ablesung der Volumina wurde das Gemenge kräftig durchgeschüttelt und zur Entzündung gebracht. Beim Durchschlagen des Funkens war die Explosion, sofern eine solche überhaupt eintrat, in der Regel direkt mit dem Auge zu verfolgen. Um aber auch darüber ein Urteil zu gewinnen, ob die Verbrennung eine vollständige war oder nicht und ob das explosive Gasgemenge auch wirklich den angegebenen Gehalt an brennbarem Gase enthielt, wurde jeweils

[1]) Vergl. Journ. f. Gasbel. 1890, S. 493.

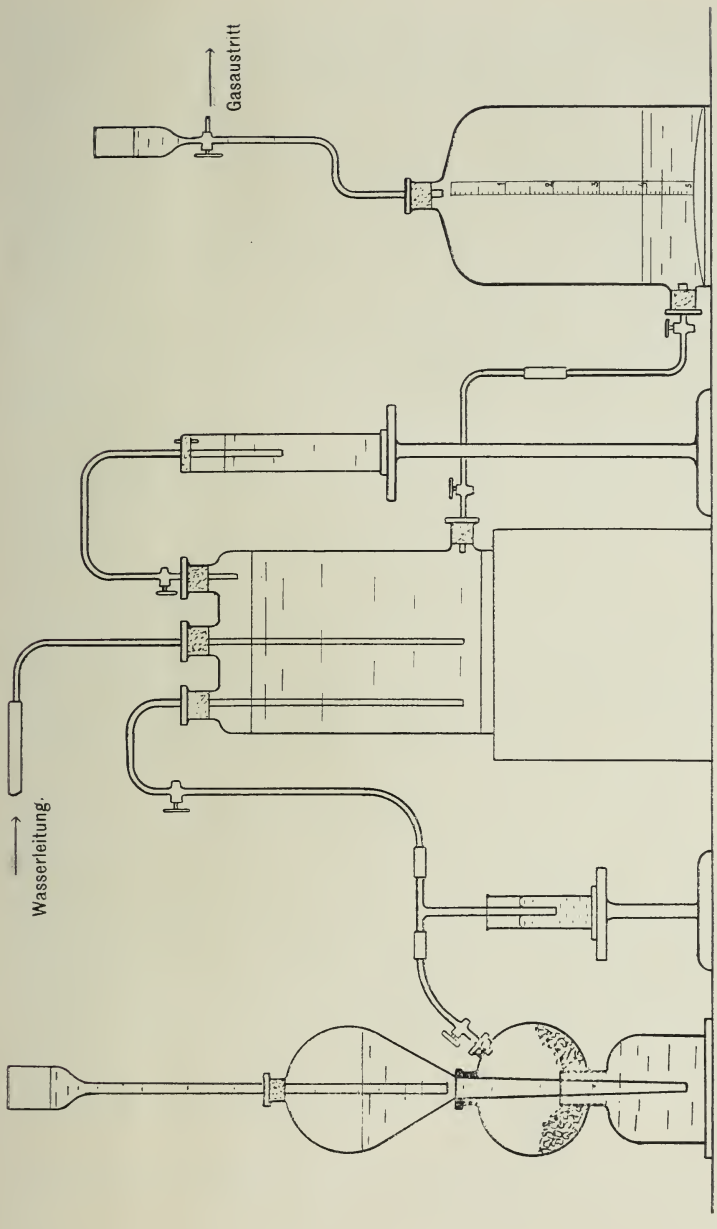


Fig. 14.

nach der Explosion die eingetretene Kontraktion, bezw. das Volumen der entstandenen Kohlensäure gemessen.

Für die Beurteilung der erhaltenen Resultate möge besonders hervorgehoben werden, dafs als Explosionen nur solche Verbrennungen angesehen wurden, bei welchen ein Durchschlagen der Flamme durch die ganze Länge des Explosionsgefäfses zu beobachten war, oder eine der vollständigen Verbrennung des Gasgemisches entsprechende Kontraktion festgestellt werden konnte.

Ein beim erstmaligen Durchschlagen des Funkens nicht entzündetes Gasgemenge wurde nicht weiter benutzt, da im Bereich des Funkens, bezw. in dessen Nachbarschaft stets kleine Gasmengen verbrennen und somit eine Veränderung der Gasmischung stattfindet.[1])

Für die Ermittelung einer Explosionsgrenze wurde jedesmal eine Reihe von etwa zehn Versuchen ausgeführt. Zunächst wurde die Zusammensetzung einer explodierenden und einer nicht mehr explodierenden Gasmischung ermittelt und darauf das Mischungsverhältnis systematisch verändert, bis die Explosionsgrenze von beiden Seiten auf einige Zehntelprozente genau erreicht war. Solche Versuchsreihen wurden häufig wiederholt, und es ergab sich dabei, wie schon oben erwähnt, das wichtige Resultat, dafs in dem gleichen Gefäfs und unter denselben Bedingungen stets dieselben Explosionsgrenzen wiedergefunden wurden.

Von der grofsen Zahl der einzelnen Versuche (etwa 2000), welche die experimentelle Grundlage der im folgenden mitgeteilten Ergebnisse bilden, sind im Interesse der Übersichtlichkeit jeweils nur wenige, und zwar die den Grenzen zunächst liegenden, angegeben. Bei allen wurde Druck und Temperatur gemessen, und da die Gase stets mit Wasserdampf gesättigt zur Verwendung kamen, so liefs sich überall das in der Mischung vorhandene Volumen Wasserdampf berechnen. Dieser Wasserdampf nimmt an der Verbrennung nicht teil. Er verhält sich wie ein zum Explosionsgemisch zugesetztes

[1]) Vgl. Herwig, Über Wirkungen des Induktionsfunkens, Pogg. Ann. 148, pag. 44; ferner Bunte u. Roskowski l. c.

inertes Gas und mufs daher bei exakter Darstellung und Behandlung der Versuchsergebnisse gesondert aufgeführt und betrachtet werden.

Es sind deshalb am Kopf der Tabellen, welche die erhaltenen Resultate wiedergeben, jeweils Temperatur und Wasserdampfgehalt der Mischungen angeführt. Allerdings ist das Verhältnis der einzelnen Gasgemengteile vom Wasserdampfgehalt unabhängig, nicht aber die absolute Menge der im Gemisch enthaltenen Gase. Es mufs daher bei allen Rechnungen, bei welchen diese letztere in Betracht kommt (Berechnung der Verbrennungstemperatur etc.) das Volumen der trockenen Gase neben dem gesondert zu behandelnden Wasserdampfvolumen eingeführt werden.

Bezeichnet V_f das Volumen des feuchten, V_t das Volumen des trockenen Gases und v das in 100 Teilen des Gemenges enthaltene Wasserdampfvolumen, so berechnet sich V_t aus V_f und v durch die Gleichung

$$V_t = V_f \cdot \frac{100 - v}{100}.$$

Um die Übersichtlichkeit nicht zu beeinträchtigen, ist diese Rechnung nur einmal und zwar bei der Zusammenstellung der Resultate durchgeführt.

Versuchsergebnisse.

1. Versuche mit Wasserstoff.

Das Wasserstoffgas wurde zu den orientierenden Versuchen im Kippschen Apparat aus Zink mit verdünnter Schwefelsäure, zur genauen Ermittelung der Grenze durch elektrolytische Zersetzung wässeriger Kalilauge dargestellt. Die letztere Methode ist bequem und liefert sehr reines Gas.

Die in der Bunte-Bürette ausgeführte Analyse des Gases ergab im Mittel folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff . . .	98,9 %
Luft	1,1 »
	100,0 %.

Explosionsversuche.

Tabelle I. **Wasserstoff und Luft (feucht).**

Temperatur 17° C. Wasserdampf 1,9 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Wasserstoff Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	9,3	90,7	Keine Explosion
	2	9,4	90,6	
	3	9,5	90,5	Explosions-Bereich
	4	9,6	90,4	
	5	66,0	34,0	
Obere Grenze	6	66,3	33,7	
	7	66,5	33,5	Keine Explosion
	8	66,6	33,4	

Kontrollversuche über Quecksilber ergaben für die Explosionsgrenzen folgende Werte:

Wasserstoff und Luft (feucht).

	Wasserstoff	Luft
Untere Grenze	9,4	90,6
	9,5	90,5
Obere Grenze	66,2	33,8
	66,5	33,5

Die Versuche zeigen mit den vorhergehenden (Tabelle I) gute Übereinstimmung.

Zum Vergleich seien die Resultate der früheren Bestimmungen hier mitgeteilt.

Es fanden für Wasserstoff-Luftgemische:

	Untere Grenze	Obere Grenze
Wagner	8,0	55
Broockmann	7,0	75
Clowes	5,0	72
Bunte und Roskowski . .	9,35	64,85
Le Chatelier u. Boudouard	10,0	—
Eitner und Trautwein .	9,45	66,4

Die Übereinstimmung dieser Daten untereinander, wie auch mit den oben gegebenen läfst viel zu wünschen übrig. Nur die von Bunte und Roskowski ermittelten Zahlen fallen mit den hier gefundenen sehr nahe zusammen.

Dieser Mangel an Übereinstimmung ist sicher nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, sondern jedenfalls in der Verschiedenheit der von den einzelnen Experimentatoren eingehaltenen Versuchsbedingungen, vielleicht auch in der mehr oder minder grofsen Reinheit der zu den Versuchen verwendeten Gase begründet.

Wie sehr die Resultate von den Versuchsbedingungen abhängig sind, ist oben schon eingehend dargelegt worden.

So wurde z. B., wie oben angegeben, in einem runden Gefäfs von 1 l Inhalt die untere Grenze für Wasserstoff-Luftmischungen zwischen 8,6 und 8,8 %, also bei 8,7 %, die obere Grenze bei 75,5 % gefunden, während in der Bürette von 19 mm lichter Weite selbst Gemische von 9 % bezw. 67 % Wasserstoffgehalt nicht zur Entzündung gebracht werden konnten. Im offenen Litercylinder ergab sich bei Flammenzündung von oben die Grenze der Entzündlichkeit bei 8,5 %.

2. Versuche mit Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd wurde durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Die dabei mitentstehende Kohlensäure wurde durch Waschen mit Kalilauge entfernt.

Die Analyse des Gases ergab durch Explosion mit Luft im Mittel folgende Zusammensetzung:

Kohlenoxyd	99,1 %
Rest	0,9 »
	100,0 %.

Explosionsversuche.

Tabelle II. **Kohlenoxyd und Luft (feucht).**
Temperatur 25° C. Wasserdampf 3,1 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Kohlenoxyd Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	16,1	83,9	Keine Explosion
	2	16,4	83,6	
	3	16,6	83,4	Explosions-Bereich
	4	16,8	83,2	
	⋮	⋮	⋮	
	5	74,2	25,8	
Obere Grenze	6	74,8	25,2	
	7	75,1	24,9	Keine Explosion
	8	75,4	24,5	

Kontrollversuche über Quecksilber.

Kohlenoxyd und Luft (feucht).

	Kohlenoxyd	Luft
Untere Grenze	16,4	83,6
	16,6	83,4
	⋮	⋮
	74,8	25,2
Obere Grenze	75,4	24,6

Die früheren Ermittelungen hatten ergeben:

	Untere Grenze	Obere Grenze
Wagner	15,5	77,5
Clowes	13	75
Bunte und Roskowski .	14,2	74,7
Le Chatelier u. Boudouard	16,0	—
Eitner und Trautwein . .	16,5	74,95

Auch hier zeigt sich eine nur mäfsige Übereinstimmung der Resultate. Die Abweichungen dürften wohl auch hier auf die beim Wasserstoff besprochenen Umstände zurückzuführen sein.

3. Versuche mit Wassergas.

Das Wassergas gewinnt durch die in neuerer Zeit allgemeiner werdende Verwendung mehr und mehr praktisches Interesse. Es wurde deswegen auch dieses Gas in den Kreis der Untersuchung gezogen. Technisch dargestellt besteht es im wesentlichen aus etwa gleichen Volumenteilen von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit wechselnden, aber nicht sehr erheblichen Verunreinigungen von Kohlensäure und Stickstoff. Für unsere Versuche haben wir das Wassergas durch Mischen gleicher Volumina Wasserstoff und Kohlenoxyd dargestellt. Die Analysen zeigen folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
Kohlenoxyd . .	49,3 %	49,0 %	49,2 %
Wasserstoff . .	49,7 »	50,0 »	49,8 »
Luft	1,0 »	1,0 »	1,0 »
	100,0 %	100,0 %	100,0 %

Explosionsversuche.

Tabelle III. **Wassergas und Luft (feucht).**

Temperatur 18,3° C. Wasserdampf 2,1 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Wassergas Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	11,7	88,3	Keine Explosion
	2	12,3	87,7	
	3	12,5	87,5	Explosions-Bereich
	4	13,3	86,7	
	⋮	⋮	⋮	
	5	66,2	33,7	
Obere Grenze	6	66,7	33,3	
	7	66,9	33,1	Keine Explosion
	8	67,5	32,5	

Le Chatelier[1]) hat gezeigt, dafs zwischen den unteren Explosionsgrenzen der einzelnen Gase und der ihres Gemisches im allgemeinen die einfache Beziehung[2]) besteht:

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1,$$

wo n und n' die Volumina der brennbaren Gase in 100 Teilen des an der Grenze der Explosionsfähigkeit stehenden Gasgemisches und N und N' die zugehörigen Einzel-Explosionsgrenzen bedeuten.

Die Gleichung besagt, dafs jedes brennbare Gas auch in Mischung mit anderen dasjenige Volumen explosives Gasluftgemenge liefert, das es für sich zu liefern vermag. Später haben Le Chatelier und Boudouard[3]) nachgewiesen, dafs Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Mischung mit Luft dieser Gesetzmäfsigkeit nicht streng gehorchen. Die Abweichungen werden um so gröfser, je mehr sich das Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenoxyd dem Werte 1 : 1 nähert:

$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'}$ liefert hier Werte zwischen 1 und 1,04.

Wendet man die Gleichung auf die oben mitgeteilten Daten an und setzt als Explosionsgrenzen die Mittelwerte zwischen den als entzündlich und nicht mehr entzündlich erkannten Gemischen, so ergibt sich

$$n + n' = 12{,}4, \quad n = n' = 6{,}2,$$

ferner für Wasserstoff $N = 9{,}45$, für Kohlenoxyd $N' = 16{,}5$ und daraus

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1{,}032,$$

---

[1]) Ann. des Mines, Serie 8, Bd. 19, S. 388.

[2]) Aus der Definition der Explosionsgrenzen folgt:

$$N : 100 = n : x \text{ und } N' : 100 = n' : y$$

$$x = \frac{100}{N} \cdot n \text{ und } y = \frac{100}{N'} \cdot n'.$$

Da in dem Gemisch der Gase an der Explosionsgrenze $x + y = 100$ ist, so folgt $\frac{100}{N} \cdot n + \frac{100}{N'} n' = 100$, oder $\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$.

[3]) Compt. rend. 1898, I. Sem. S. 1344.

ein Resultat, das mit den Beobachtungen von Le Chatelier und Boudouard in guter Übereinstimmung steht.

Bei dem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd liegt also die untere Explosionsgrenze etwas höher, als nach den Grenzen der einzelnen Gase zu erwarten wäre.

Es liegt nahe, die angegebene Gleichung auch auf die oberen Explosionsgrenzen anzuwenden, für welche sie von Le Chatelier allerdings nicht aufgestellt ist.

Von vornherein ist klar, dafs die Gesetzmäfsigkeit nur so lange Gültigkeit haben kann, als die einzelnen brennbaren Gase sich bei der Vermischung nicht hinsichtlich ihrer Verbrennungsbedingungen stören. Das aber ist bei Kohlenoxyd-Wasserstoffmischungen bei unzureichender Verbrennungsluft der Fall, ebenso bei Kohlenwasserstoffen.[1]) Es ist daher auch nicht zu erwarten, dafs das Gesetz an den oberen Explosionsgrenzen Gültigkeit hat. Da aber die oberen Explosionsgrenzen von Wasserstoff und Kohlenoxyd nicht allzu weit voneinander entfernt liegen, so wird hier das Gesetz wenigstens annähernd erfüllt sein können. Führt man die oben gegebenen Grenzen für Wasserstoff, Kohlenoxyd und »Wassergas« in die Gleichung ein, so wird $n + n' = 66{,}8$ oder $n = 33{,}4$ und $n' = 33{,}4$ $N = 66{,}4$ und $N' = 74{,}95$.

Daraus folgt: $$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 0{,}949.$$

Dieses Resultat läfst erkennen, dafs die obere Explosionsgrenze des Gemisches aus Kohlenoxyd und Wasserstoff niedriger liegt, als sich für das Gemisch aus den Einzelgrenzen berechnet. Das Explosionsbereich der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischung ist also an beiden Grenzen eingeschränkt.

4. Versuche mit Methan (Grubengas).

Das Methan wurde nach zwei Methoden dargestellt. Die erste ist die allgemein übliche: Erhitzen von geschmolzenem essigsaurem Natrium mit überschüssigem Natron-

[1]) Vgl. E. v. Meyer, Über die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. Journ. f. prakt. Chem., Bd. 10, S. 237 u. ff.

kalk in einer eisernen Retorte. Zur Reinigung von mitentstehenden schweren Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff etc. wurde das Gas zuerst durch rauchende Schwefelsäure, darauf zur Verbrennung des Wasserstoffs über schwach glühendes Kupferoxyd und schliefslich zur Entfernung etwa entstehender Kohlensäure durch Kalilauge geleitet. Die zweite Methode besteht in der Zersetzung von pulverigem Aluminiumkarbid mittels Wassers. Die eingeleitete Reaktion wird leicht zu heftig, und ihr Fortgang mufs daher durch sorgfältige Kühlung des Entwickelungsgefäfses geregelt werden. Neben Methan entstehen geringe Mengen von Wasserstoff und Spuren anderer Verunreinigungen. Das Gas wurde deshalb ebenfalls über glühendes Kupferoxyd und danach durch Kalilauge geleitet. Die zweite Methode der Darstellung erschien als die geeignetere.

Die Analysen ergaben im Mittel aus zwei Bestimmungen:

Grubengas . . .	99,5 %
Luft	0,5 »
	100,0 %

Explosionsversuche.

Tabelle IV. **Methan und Luft (feucht).**

Temperatur 20° C. Wasserdampf 2,3 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Methan Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	5,8	94,2	Keine Explosion
	2	6,0	94,0	
	3	6,2	93,8	Explosions-Bereich
	4	6,4	93,6	
	⋮	⋮	⋮	
	5	12,0	88,0	
Obere Grenze	6	12,7	87,3	
	7	12,9	87,1	Keine Explosion
	8	13,2	86,7	

Kontrollversuche über Quecksilber ergaben:

Methan und Luft (feucht).

	Methan	Luft
Untere Grenze	6,0	94,0
	6,4	93,6
Obere Grenze	12,8	87,2
	13,2	86,8

Zum Vergleich die früheren Bestimmungen:

	Untere Grenze	Obere Grenze
Wagner	6,1	13,4
Broockmann	5,5	13,5
Clowes	5	13
Bunte und Roskowski .	5,85	13,1
Le Chatelier u. Boudouard	6,0	—
Eitner und Trautwein . .	6,1	12,8

Hier zeigt sich eine viel bessere Übereinstimmung der Resultate als bei Wasserstoff und Kohlenoxyd.

5. Versuche mit Äthylen.

Das Äthylen wurde aus Alkohol durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Zur Befreiung von Alkohol und Ätherdampf, schwefliger Säure und Kohlensäure wurde das Gas zuerst durch konzentrierte Schwefelsäure, sodann durch Kalilauge gewaschen. Bei seiner beträchtlichen Löslichkeit in Wasser mufste dieses Gas über konzentrierter Salzlösung aufbewahrt werden.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.
Äthylen . . .	98,6 %	98,7 %
Luft	1,4 »	1,3 »
	100,0 %	100,0 %

Somit Gehalt an Luft im Mittel: 1,4 %.

Explosionsversuche.

Tabelle V. **Äthylen und Luft (feucht).**

Temperatur 17° C. Wasserdampf 1,9 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Äthylen Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	3,9	96,1	Keine Explosion
	2	4.0	96,0	
	3	4,2	95,8	Explosions-Bereich
	4	4,3	95,7	
	⋮	⋮	⋮	
	5	14,0	86,0	
Obere Grenze	6	14,5	85,5	
	7	14,7	85,3	Keine Explosion
	8	14,9	85,1	

Kontrollversuche über Quecksilber.

Äthylen und Luft (feucht).

	Äthylen	Luft
Untere Grenze	3,9	96,1
	4,3	95,7
	⋮	⋮
Obere Grenze	14,5	85,5
	14,9	85,1

Frühere Bestimmungen hatten ergeben:

	Untere Grenze	Obere Grenze
Wagner	3,5	11,8
Clowes	4	22
Eitner und Trautwein . .	4,1	14,6

Die von Clowes angegebene obere Grenze ist aufserordentlich hoch, was vielleicht darauf zurückzuführen sein wird, dafs mit Flamme von unten gezündet wurde. Unter diesen Umständen wurde hier 20,6 als obere Grenze gefunden. Die übrigen Zahlen stimmen besser überein.

6. Versuche mit Leuchtgas.

Da das Leuchtgas ein wechselndes Gemenge verschiedener Gase und Dämpfe (Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd, Äthylen, Acetylen, Benzoldampf, Kohlensäure, Luft, Wasserdampf u. s. w.) darstellt, so können die vorliegenden Explosionsergebnisse nur auf das bei den Versuchen verwendete Gas bezogen werden. Im allgemeinen schwankt übrigens die Zusammensetzung des Gases gröfserer, gut geleiteter Werke nicht sehr erheblich. So wurde am 17. Dezember 1897 und 28. Juni 1898 das zu den Versuchen verwendete Gas analysiert; es ergaben sich hier nur sehr geringe Abweichungen. Vergleichsweise seien die Analysen des Gases beider Tage angeführt:

	17. Dezb. 1897	28. Juni 1898
Wasserstoff . .	50,7 %	50,8 %
Methan	34,6 »	34,0 »
Kohlenoxyd . .	7,1 »	7,0 »
schwere Kohlenwasserstoffe .	4,3 »	4,2 »
Kohlensäure . .	2,1 »	1,8 »
Stickstoffrest . .	1,2 »	2,2 »
	100,0 %	100,0 %

Explosionsversuche.

Tabelle VI. **Leuchtgas und Luft (feucht).**

Temperatur 14,5° C. Wasserdampf 1,6 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Leuchtgas Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	7,3	92,7	Keine Explosion
	2	7,8	92,2	
	3	8,0	92,0	Explosions-Bereich
	4	8,2	91,8	
	⋮	⋮	⋮	
	5	18,2	81,8	
Obere Grenze	6	19,0	81,0	
	7	19,2	80,8	Keine Explosion
	8	19,4	80,6	

Zum Vergleich frühere Bestimmungen mit Leuchtgas anderer Provenienz:

	Untere Grenze	Obere Grenze
Wagner	7,4	18,4
Broockmann	4,5	30
Clowes	5,0	28
Bunte und Roskowski .	6,85	22,8
Le Chatelier u. Boudouard	8,1	—
Eitner und Trautwein .	7,9	19,1

Sieht man von den von Broockmann und Clowes gegebenen Zahlen ab, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der übrigen, besonders wenn man berücksichtigt, dafs man es hier, wie schon oben hervorgehoben, mit einem Gasgemenge von wechselnder Zusammensetzung zu thun hat.

Die oben beim Wassergas erwähnte Beziehung zwischen der Explosionsgrenze eines Gemisches brennbarer Gase mit Luft und den Einzelexplosionsgrenzen der betreffenden Gase war von Le Chatelier zunächst nur für Gemische zweier brennbarer Gase ermittelt. Es ist indessen klar, dafs dieselbe ebensowohl auch für Gemische aus mehreren Gasen und Dämpfen Gültigkeit haben mufs. Die Formel wird dann allgemein:

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} + \ldots = 1,$$

Wendet man diese Formel auf das Leuchtgas an, und nimmt man an, dafs die »schweren Kohlenwasserstoffe« in demselben zur Hälfte aus Äthylen (C_2H_4), zur Hälfte aus Benzoldampf bestehen, so berechnet sich unter Zugrundelegung folgender Mittelzahlen aus den oben gegebenen Leuchtgasanalysen:

Wasserstoff . .	50,75 %
Methan . . .	34,30 »
Kohlenoxyd	7,05 »
Äthylen . . .	2,13 »
Benzol . . .	2,12 »
Kohlensäure .	1,95 »
Stickstoffrest .	1,70 »
	100,00 %

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} + \frac{n'''}{N'''} + \frac{n''''}{N''''} = 1{,}007.$$

Das Le Chatelier sche Gesetz gilt also auch in der allgemeineren Form für ein Gemenge aus einer gröfseren Anzahl brennbarer Gase und Dämpfe.

7. Versuche mit Acetylen.

Das »Acetylen« wurde aus Calciumkarbid (Bitterfeld) in der üblichen Weise durch Zersetzung desselben mit Wasser dargestellt. Zur Entfernung des mitentstehenden Phosphorwasserstoffes wurde das Gas durch mehrere Flaschen mit Bromwasser, darauf zur Beseitigung der Bromdämpfe durch Kalilauge geleitet. Infolge der grofsen Löslichkeit des Acetylens in Wasser wurde dieses Gas über konzentrierter Salzlösung aufbewahrt. Die Prüfung des Acetylens geschah durch Absorption mit Brom oder durch Absorption mit einer Lösung von neutralem, salpetersaurem Silber. Die zweite Methode ist die genauere.

Die Analyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen:

Acetylen . . .	99,0 %
Rest	1,0 »
	100,0 %

Explosionsversuche.

Tabelle VII. **Acetylen und Luft (feucht).**

Temperatur 17° C. Wasserdampf 1,9 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Acetylen Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	3,0	97,0	Keine Explosion
	2	3,2	96,8	
	3	3,5	96,5	Explosions-Bereich
	4	3,6	96,4	
	⋮	⋮	⋮	
Obere Grenze	5	52,2	47,8	
	6	52,4	47,6	Keine Explosion
	7	52,9	47,1	

Bestimmungen über Quecksilber ergaben folgende Grenzen:

Acetylen und Luft (feucht).

	Acetylen	Luft
Untere Grenze	3,3	96,7
	3,6	96,4
Obere Grenze	52,0	48,0
	52,4	47,6

Bei dem Acetylen finden sich in der Litteratur sehr verschiedene Angaben für die Explosionsgrenzen, besonders schwanken dieselben für die obere Grenze. So gibt z. B. Clowes die Grenzen 3 und 82, Le Chatelier 2,8 und 65, Panaotović[1]) 4,8 und 49,4.

Es war anzunehmen, dafs auch hier, ähnlich wie sich bei den Wasserstoff-Luftmischungen konstatieren liefs, die Gröfse des Explosionsgefäfses einen wesentlichen Einflufs auf die Ergebnisse hat. Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, wurden die folgenden Versuche unternommen:

1. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

a) In der Hempelschen Explosionspipette bei Anwendung von 100 ccm der explosiven Mischung, Zündung durch den elektrischen Funken explodieren Gemische mit einem Acetylengehalte von

4,0 bis 50 %.

b) In einem Reagenscylinder, Durchmesser 18 mm, Zündung durch die Flamme eines Bunsenbrenners, explodieren noch Mischungen mit einem Acetylengehalte

bis 60 %.

c) In einem cylindrischen Gefäfse von 44 mm Durchmesser und 400 ccm Inhalt, Zündung durch die Flamme eines Bunsenbrenners von oben, explodieren noch Mischungen mit einem Acetylengehalte

bis 60 %.

[1]) Panaotović, in seiner Brochüre »Calciumkarbid und Acetylen« (ohne Angabe des Autors).

d) In einem cylindrischen Gefäfse von 100 mm Durchmesser und 1 l Inhalt, Zündung durch die Flamme eines Bunsenbrenners von oben, explodieren noch Mischungen von einem Acetylengehalte bis 70 %.

e) In einem cylindrischen Gefäfse von 122 mm Durchmesser und $2^1/_2$ l Inhalt, Zündung durch die Flamme eines Bunsenbrenners von oben, explodieren noch Mischungen von einem Acetylengehalte bis 75 %.

f) Versuche in Gummiballons, Inhalt 2 l, Zündung durch die Flamme:

Es explodieren noch Mischungen von einem Acetylengehalte bis 75 %.

2. Versuche bei höherer Temperatur.

a) In einem cylindrischen Gefäfse, Durchmesser 44 mm, Inhalt 400 ccm, welches im Luftbade auf 200° C.[1]) erhitzt wurde, Zündung durch die Flamme eines Bunsenbrenners von oben, explodieren noch Gemische mit einem Acetylengehalte bis 75 %.

b) Durchleiten von Acetylen-Luftgemischen durch eine auf bestimmte Temperatur erhitzte Glasröhre von 10 mm Durchmesser, Zündung durch den elektrischen Funken:

Ein Gemisch von einem Acetylengehalte von 52 %, welches bei gewöhnlicher Temperatur in der Röhre nicht mehr explodierte, zeigte beim Durchschlagen des Funkens noch Explosion unter Abscheidung von Kohle bei einer Temperatur von 200° C.[2])

Ein Gemisch mit einem Acetylengehalte von 54 % konnte auch beim Erhitzen auf 400° C. in dem genannten Rohr durch den Funken nicht mehr zur Explosion gebracht werden.

---

[1]) Die Messung der Temperatur geschah durch ein in den Innenraum des Luftbades reichendes Thermometer.

[2]) Die Messung der Temperatur geschah hier durch ein in die Explosionsröhre eingeschobenes Le Chatelier'sches Thermo-Element.

Ein Gemisch mit einem Acetylengehalte von 52 % verbrannte bei der Anwesenheit von Kupfer ohne Durchschlagen des Funkens beim Erhitzen

auf 370° C.

Die Entzündung ist hier wohl auf die intermediäre Bildung von Acetylenkupfer zurückzuführen.

Bemerkenswert ist noch bei diesen Versuchen in der Explosionsröhre, dafs das bei höherer Temperatur entzündete Gemisch die Explosion nicht über den erhitzten Teil der Glasröhre hinaus weiter fortpflanzte.

Die hier angeführten Resultate zeigen, dafs beim Acetylen, wie zu erwarten war, die Weite des Explosionsraumes von sehr wesentlichem Einflufs auf die Höhe der Explosionsgrenzen, ja für die obere Grenze geradezu bestimmend ist. Erhöhung der Temperatur wirkt in dem gleichen Sinne wie Erweiterung des Explosionsgefäfses doch in erheblich geringerem Mafse.

8. Versuche mit Benzoldampf.

Bei den Experimenten mit brennbaren Dämpfen kann, so weit es sich um leichtflüchtige Substanzen handelt, im allgemeinen ähnlich verfahren werden, wie bei Gasen. Zweckmäfsig läfst man in einem über Quecksilber abgesperrten bekannten Volumen Luft eine gemessene oder gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz verdunsten. Die Volumenzunahme gibt dann direkt die Menge des zugeführten Dampfes, die auch durch Berechnung aus dem Volumengewicht des betreffenden Dampfes und der angewandten Menge des zu prüfenden Körpers gefunden werden kann. Die so hergestellten Dampfluftgemische können dann wie brennbare Gase behandelt werden, wobei selbstverständlich auf die besonderen Eigentümlichkeiten einzelner Dämpfe (hohe Löslichkeit im Wasser etc.) Rücksicht zu nehmen ist.

Zur exakten Feststellung des im Gemisch vorhandenen Dampfvolumens wurde dasselbe jeweils bei der Ausführung der Explosionsversuche durch Analyse bestimmt. Dabei ergab sich meist eine gute Übereinstimmung zwischen den berech-

neten und den durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure gefundenen Zahlen. Scharfe und einwandfreie Werte lieferte stets die Verbrennungsanalyse (Explosion). Die bei den Explosionsversuchen selbst beobachtete Kontraktion (nach Absorption der Kohlensäure) diente aufserdem als Kontrolle für die im explodierenden Gemisch enthaltenen Dampfmengen.

Der Siedepunkt des bei den Versuchen verwendeten Benzols lag bei 81 ° C. bis 83 ° C. Bei der grofsen Löslichkeit des Benzols in Wasser[1]) wurden die Benzol-Luftmischungen in einem Glascylinder über Quecksilber und einigen Tropfen Wasser aufbewahrt. Die Mischungen waren also mit Wasserdampf gesättigt.

Bei der Ausführung der Explosionen diente als Sperrflüssigkeit entweder mit Benzol gesättigtes Wasser oder konzentrierte Salzlösung oder Quecksilber.[2])

Explosionsversuche.

Tabelle VIII. **Benzoldampf und Luft (feucht).**

Temperatur 15 ° C. Wasserdampf 1,6 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Benzol Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	2,3	97,7	Keine Explosion
	2	2,6	97,4	
	3	2,7	97,3	Explosions-Bereich
	4	2,9	97,1	
	⋮	⋮	⋮	
	5	5,0	95,0	
Obere Grenze	6	6,3	93,7	
	7	6,7	93,3	Keine Explosion
	8	7,3	92,7	

[1]) Vgl. Journ. f. Gasbel. 1898, S. 433, E. Müller: Absorption von Benzol in Wasser und Paraffinöl.

[2]) Nach den Ergebnissen der eben citierten Arbeit läfst sich bei einiger Vorsicht zur Feststellung der Explosionsgrenzen von

Kontrollversuche über Quecksilber.

Benzoldampf und Luft (feucht).

	Benzoldampf	Luft
Untere Grenze	2,3	97,7
	2,5	97,5

Diese Zahlen stimmen mit den oben gegebenen nahe überein, sie weichen jedoch erheblich ab von den Daten, die Le Chatelier und Boudouard und in neuester Zeit Kubierschky[1]) für die untere Grenze von Benzol-Luftmischungen angegeben haben. Die ersteren finden 1,5, letzterer 1,4 als Explosionsgrenze. Es war zu vermuten, dafs diese Abweichungen ebenfalls, wie die früher hervorgetretenen, auf die Weite der verwendeten Explosionsgefäfse und die sonstigen Versuchsbedingungen zurückzuführen sind. Einige dahin zielende Versuche bestätigten diese Annahme vollkommen: Benzol-Luftgemische zwischen 1,5 % und 2,3 % Benzolgehalt explodieren in der Bürette niemals, dagegen stets in einem Litercylinder von 62 mm Durchmesser und Zündung mit der Flamme von oben.

Versuche in diesem Cylinder ergaben:

	Benzoldampf	Luft
Untere Grenze	1,3	98,7
	1,5	98,5

Die Grenze lag demnach hier bei 1,4 % Benzoldampf.

Bei Verwendung eines Explosionsgefäfses von 14 1/2 l Inhalt (Glasballon) wurden nahezu dieselben Zahlen gefunden:

	Benzoldampf	Luft
Untere Grenze	1,2	98,8
	1,4	98,6

In ähnlicher Weise zeigt sich der abkühlende Einfluss der Gefäfswände auch bei den im folgenden zu besprechenden Dampf-Luftgemischen.

Benzol-Luftgemischen gewöhnliches Wasser als Sperrflüssigkeit in der Bürette verwenden. Um indessen jedem Zweifel bezüglich des Benzolgehalts der geprüften Mischung zu begegnen, wurden noch Kontrollversuche über Quecksilber angestellt.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 129.

9. Versuche mit Pentandampf.

Das bei den Versuchen verwendete Pentan wurde durch fraktionierte Destillation aus Gasolin erhalten. Der Siedepunkt lag nach wiederholter Destillation zwischen 37° C. und 42° C.

Die Pentan-Luftmischungen wurden in ähnlicher Weise wie die Benzol-Luftgemenge hergestellt und über Wasser aufbewahrt.

Die Zusammensetzung wurde jeweils durch die Bestimmung des in der Mischung enthaltenen Luftgehaltes kontrolliert.

Explosionsversuche.

Tabelle IX. **Pentandampf und Luft (feucht).**

Temperatur 10° C. Wasserdampf 1,2 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Pentan Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	2,2	97,8	Keine Explosion
	2	2,3	97,7	
	3	2,5	97,5	Explosions-Bereich
	4	2,8	97,2	
	⋮	⋮	⋮	
	5	4,5	95,5	
Obere Grenze	6	4,8	95,2	
	7	5,0	95,0	Keine Explosion
	8	5,3	94,7	

Kontrollversuche über Quecksilber.

	Pentandampf	Luft
Untere Grenze	2,0	98,0
	2,3	97,7

Versuche im Liter-Cylinder.

	Pentandampf	Luft
Untere Grenze	1,2	98,8
	1,4	98,6

Versuche im Glasballon von 14,5 l.

	Pentandampf	Luft
Untere Grenze	1,0	99,0
	1,3	98,7

Auch hier zeigt sich der Einfluſs der Gefäſsweite ähnlich wie bei den Benzoldampf-Mischungen.

Le Chatelier und Boudouard geben 1,1 als untere Explosionsgrenze für Pentan-Luftgemische an.

10. Versuche mit Benzindampf.

Die Herstellung der Benzindampf-Luftgemische geschah in derselben Weise wie diejenige der Pentanluft.

Das im Handel befindliche Benzin enthält geringe Mengen so hoch siedender Bestandteile, daſs sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in der Gasvorratsflasche nicht vollständig verflüchtigt. Das Benzin wurde daher fraktioniert, und nur die bis 105° C. übergehenden Anteile, die weitaus die Hauptmenge des Benzins bilden, wurden für die Versuche verwendet.

Explosionsversuche.

Tabelle X. **Benzindampf und Luft (feucht).**

Temperatur 10,5° C. Wasserdampf 1,3 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Benzin Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	2,2	97,8	Keine Explosion
	2	2,3	97,7	
	3	2,5	97,5	Explosions-Bereich
	4	2,8	97,2	
	5	4,4	95,6	
Obere Grenze	6	4,8	95,2	
	7	5,0	95,0	Keine Explosion
	8	5,3	94,7	

Versuche im Litercylinder von 62 mm Durchmesser.

	Benzindampf	Luft
Untere Grenze	1,0	99,0
	1,2	98,8

Also auch hier ist ein beträchtlicher Einfluſs der Weite des Explosionsgefäſses auf die Höhe der Resultate zu konstatieren.

11. Versuche mit Ätherdampf.

Die Herstellung der Äther-Luftmischungen erfolgte in ähnlicher Weise wie diejenige der Pentan-Luftgemische, durch tropfenweise Verdampfung flüssigen Äthyl-Äthers in einem gemessenen Volumen Luft. Wegen der Löslichkeit des Ätherdampfes in Wasser wurde das Äther-Luftgemisch über Quecksilber (und einigen Tropfen Wasser) dargestellt und aufbewahrt. Ebenso wurden die Explosionen über Quecksilber ausgeführt. Die Zusammensetzung der Äther-Luftmischung wurde sowohl durch Bestimmung des Äthergehaltes mittels rauchender Schwefelsäure, als auch durch Verbrennungsanalyse (Explosion) bestimmt und durch die bei den Explosionsversuchen beobachtete Kontraktion nach Absorption der entstandenen Kohlensäure kontrolliert.

Explosionsversuche.

Tabelle XI. **Ätherdampf und Luft (feucht).**

Temperatur 22° C. Wasserdampf 2,6 %.

		Zusammensetzung der Mischung		Versuchs-Ergebnis
		Äther Vol.-%	Luft Vol.-%	
Untere Grenze	1	2,6	97,4	Keine Explosion
	2	2,7	97,3	
	3	2,9	97,1	Explosions-Bereich
	4	3,0	97,0	
	⋮	⋮	⋮	
	5	7,3	92,7	
Obere Grenze	6	7,5	92,5	
	7	7,9	92,1	Keine Explosion
	8	8,0	92,0	

Versuche im Litercylinder von 62 mm Durchmesser.

	Ätherdampf	Luft
Untere Grenze	1,5	98,5
	1,7	98,3

Le Chatelier und Boudouard geben 1,9 als untere Explosionsgrenze für Äther an.

12. Versuche mit Alkoholdampf.

Der Alkohol vermag zwar, ebenso wie die vorher besprochenen flüchtigen Stoffe, bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten in einem abgeschlossenen Luftvolumen explosive Dampf-Luftmischungen zu liefern, er ist aber nicht flüchtig genug, um unter den gleichen Umständen diejenige Dampfmenge zu erzeugen, die zur Erreichung der oberen Explosionsgrenze erforderlich ist. Die Versuche hätten daher in einem Raume von höherer Temperatur, ca. 40 bis 50° C., vorgenommen werden müssen.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde von der direkten Messung der in den Mischungen enthaltenen Dampfvolumina abgesehen. Statt dessen wurden die Temperaturen bestimmt, bei welchen der Alkohol die über demselben stehende Luft so weit mit seinem Dampf zu sättigen vermag, dafs die Explosionsgrenzen eben erreicht wurden. Aus der von Regnault[1]) festgestellten Tension des Alkoholdampfes für diese Temperaturen und dem bei den Versuchen herrschenden Luftdruck konnten dann in einfacher Weise die Dampfvolumina in 100 Teilen des Gemisches, also die Explosionsgrenzen, berechnet werden.

Die Versuchsanordnung war folgende: Eine mit 10 bis 12 ccm Alkohol beschickte Explosionsbürette wurde mittels eines Retortenhalters horizontal bezw. nur schwach geneigt in der Mitte eines grofsen, ca. 250 l fassenden Wasserbehälters

[1]) Mém. de l'Acad. 26. S. 339 (1862); vgl. Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein 1894, Nr. 34 und 35.

festgehalten. An die untere Kapillare der Bürette war ein nach aufsen führender Schlauch und an den oberen Dreiweghahn eine Gummipumpe angeschlossen, so dafs bei geöffneten Hähnen Luft durch die Bürette durchgesaugt werden konnte. Die beiden Poldrähte waren durch Guttapercha sorgfältig gegen das umgebende Wasser isoliert und standen mit einem kräftigen Induktionsapparat in Verbindung. Die Temperatur des Wassers im Behälter konnte mittels eines Gasofens auf die gewünschte Höhe gebracht und durch ausgiebiges Rühren überall gleichmäfsig gehalten werden. Die Temperaturveränderung geschah einfach durch Wärmeaufnahme von der umgebenden Luft oder Wärmeabgabe an dieselbe, und erfolgte daher so langsam, dafs der Büretteninhalt vollkommen Zeit hatte, diesen Änderungen zu folgen.

Von Zeit zu Zeit wurde durch Überschlagenlassen von Funken die Zündung versucht. Dann wurde jedesmal die Luft in der Bürette erneuert, ihre Sättigung und Mischung mit Alkoholdampf durch Hin- und Herfliefsenlassen des Alkohols bewirkt und nach einiger Zeit der Versuch wiederholt. Als zweckmäfsig erwies es sich dabei, an beiden Grenzen von aufsen an das Explosionsbereich heranzutreten, d. h. mit einer Temperatur zu beginnen, bei welcher keine Zündung eintritt, und dann die Temperatur allmählich zu ändern, bis die Grenze erreicht wurde. Unmittelbar vor dem Zündversuch wurde die Temperatur an einem neben der Bürette angebrachten Thermometer abgelesen und notiert.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol hatte bei 15° C. das specifische Gewicht 0,8088, bezogen auf Wasser von 15° C., was nach den von der Kaiserl. Normal-Aichungskommission benutzten Tabellen[1]) einem Gehalt von 95,14 Gewichtsprozenten C_2H_5OH entspricht.

Von der grofsen Zahl der ausgeführten Versuche seien hier wieder nur die den Grenzen zunächstliegenden angeführt.

---

[1]) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, 1894, Nr. 79.

Explosionsversuche.

Tabelle XII. **Alkoholdampf und Luft.**

		Temp.	Druck mm	Versuchsergebnis
Untere Grenze	1	13,1° C.	742	Keine Explosion
	2	13,3 »	»	
	3	13,5° C.	»	Explosions-Bereich
	4	13,6 »	»	
	⋮	⋮	⋮	
	5	34,5° C.	742	
Obere Grenze	6	34,8 »	»	
	7	35,0° C.	»	Keine Explosion
	8	35,2 »	»	

Hieraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Tensionstabellen[1]) für absoluten Alkohol:

Tabelle XIIa.

Zusammensetzung der Alkoholdampf-Luftmischungen.

		Alkohol in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	3,92	96,08	Keine Explosion
	2	3,97	96,03	
	3	4,01	95,99	Explosions-Bereich
	4	4,04	95,96	
	⋮	⋮	⋮	
	5	13,4	86,6	
Obere Grenze	6	13,6	86,4	
	7	13,7	86,3	Keine Explosion
	8	13,9	86,1	

[1]) l. c.

Ähnliche Versuche hat im Jahre 1896 C. Schmidt auf Veranlassung von H. Bunte unternommen und ist zu annähernd den gleichen Resultaten gekommen.

Le Chatelier und Boudouard fanden 13,5° C. als die der unteren Grenze entsprechende Temperatur und berechnen daraus 3,07 Vol.-% Alkoholdampf in der Mischung.

Versuche im Litercylinder, bei welchen abgemessene Mengen von Alkohol in einem bestimmten Luftvolumen verdampft wurden, ergaben

	Alkoholdampf	Luft
Untere Grenze	3,6	96,4
	3,8	96,2

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In den folgenden Tabellen A, B, C, D und E sind die Ergebnisse der im vorstehenden Abschnitt besprochenen, mit der Bunte-Bürette ausgeführten Explosionsversuche übersichtlich zusammengestellt und zwar geordnet nach der Weite des Explosionsbereiches. Tabelle A enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, Tabelle B die in der Bürette ermittelten Explosionsgrenzen, die Tabellen C und D geben die Zusammensetzungen der Mischungen an den Explosionsgrenzen, und Tabelle E veranschaulicht graphisch die Lage und den Umfang des Explosionsbereiches. In Tabelle F sind schliefslich die im offenen Cylinder bei Flammenzündung gefundenen Werte für die unteren Grenzen zusammengestellt.

Zu diesen Resultaten ist folgendes zu bemerken:

Zunächst möge nochmals hervorgehoben werden, dafs die Zahlen allgemeine Gültigkeit nicht beanspruchen. Sie sind durch die abkühlende Wirkung der Gefäfswände beeinflufst, und die Explosionsbereiche sind infolgedessen hier enger gefunden als sie in weiten Gefäfsen festzustellen sind. Dieser Einflufs ist indessen nicht so beträchtlich, dafs er das gesamte Bild, wie es sich in Tabelle E darstellt, in nennenswerter Weise trüben könnte. Unter Berücksichtigung dieser Umstände haben die Resultate nicht nur theoretischen, sondern auch praktischen Wert. Sie geben vor allem die Möglichkeit, Explosionsgefahren richtig zu beurteilen, eventuell

zu vermeiden, und liefern die Grundlagen zu einer sachgemäfsen Beurteilung der Vorsichtsmafsregeln, die bei der Handhabung von Gasapparaten und bei der Verwendung leichtflüchtiger brennbarer Flüssigkeiten unerläfslich sind.

Tabelle A. **Ergebnisse der Explosionsversuche mit Gas-Luft-Mischungen** (in 19 mm Rohr).

Nr.	Art des Gases	Prozentgehalt der Mischung an brennb. Gas		
		Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	Kohlenoxyd . . .	16,4	16,6—74,8	75,1
2	Wasserstoff . . .	9,4	9,5—66,3	66,5
3	Wassergas . . .	12,3	12,5—66,6	66,9
4	Acetylen	3,2	3,5—52,2	52,4
5	Leuchtgas	7,8	8,0—19,0	19,2
6	Äthylen	4,0	4,2—14,5	14,7
7	Alkohol . . .	3,9	4,0—13,6	13,7
8	Methan . .	6,0	6,2—12,7	12,9
9	Äther	2,6	2,9— 7,5	7,9
10	Benzol	2,6	2,7— 6,3	6,7
11	Pentan	2,3	2,5— 4,8	5,0
12	Benzin	2,3	2,5— 4,8	5,0

Hieraus ergeben sich die folgenden Explosionsgrenzen:

Tabelle B. **Explosionsgrenzen in 19 mm weitem Rohr.**

Art des Gases	untere Grenze	obere Grenze
Kohlenoxyd	16,5	74,95
Wasserstoff	9,45	66,4
Wassergas	12,4	66,75
Acetylen	3,35	52,3
Leuchtgas	7,9	19,1
Äthylen	4,1	14,6
Alkohol	3,95	13,65
Methan	6,1	12,8
Äther	2,75	7,7
Benzol	2,65	6,5
Pentan	2,4	4,9
Benzin	2,4	4,9

Tabelle C.

Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

Art des Gases	Untere Explosions-Grenze			Obere Explosions-Grenze		
	Brennb. Gas %	Luft %	Wasserdampf %	Brennb. Gas %	Luft %	Wasserdampf %
Kohlenoxyd .	16,0	80,9	3,1	72,65	24,25	3,1
Wasserstoff .	9,25	88,85	1,9	65,1	33,0	1,9
Wassergas . .	12,1	85,8	2,1	65,4	32,5	2,1
Acetylen . .	3,25	94,85	1,9	51,3	46,8	1,9
Leuchtgas . .	7,75	90,65	1,6	18,8	79,6	1,6
Äthylen . . .	4,0	94,1	1,9	14,3	83,8	1,9
Alkohol . . .	4,0	96,0	—	13,6	86 4	—
Methan . . .	6,0	91,7	2,3	12,5	85,2	2,3
Äther	2,7	94,7	2,6	7,55	89,85	2,6
Benzol . . .	2,6	95,8	1,6	6,4	92,0	1,6
Pentan . . .	2,35	96,45	1,2	4,85	93,95	1,2
Benzin . . .	2,3	96,4	1,3	4,8	93,9	1,3

Tabelle D.

Mischungsverhältnis von brennbarem Gas und Luft an den Explosionsgrenzen. (Gase feucht gemessen.)

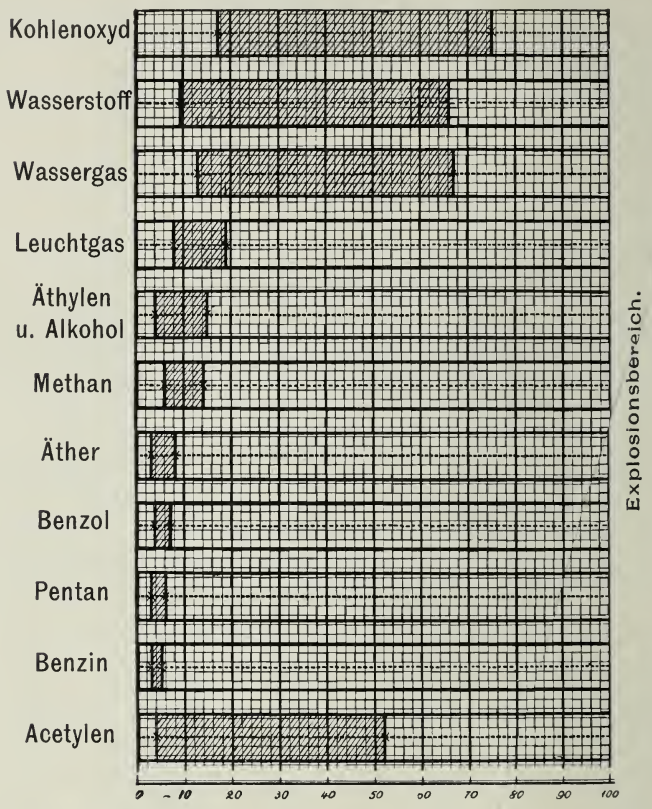
Art des Gases	Auf 1 Vol. brennb. Gases kommen Vol. Luft		In 100 Vol. der Mischung sind Vol. theoret. Knallgas	
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze
Kohlenoxyd .	5,1	0,33	24,75	15,78
Wasserstoff .	9,6	0,51	14,17	21,16
Wassergas . .	7,1	0,50	18,80	20,94
Acetylen . .	28,6	0,91	11,72	14,03
Leuchtgas . .	11,7	4,24	17,40	31,15
Äthylen . . .	23,4	5,85	16,40	23,91
Alkohol . . .	24,3	6,33	15,00	24,17
Methan . . .	15,4	6,81	18,30	27,47
Äther	35,4	11,99	19,25	22,61
Benzol . . .	36,7	14,38	19,87	22,25
Pentan . . .	40,7	19,41	21,60	22,47
Benzin . . .	40,7	19,41	22,35	21,79

Tabelle E.

Explosionsbereich brennbarer Gase mit atmosphärischer Luft.

(Gase feucht gemessen.)

Die Schraffierung bezeichnet das jeweilige Explosionsbereich.



Was die Ergebnisse im einzelnen anlangt, so fällt namentlich bei einem Blick auf die anschauliche graphische Darstellung in Tabelle E die grofse Verschiedenheit in der Weite der Explosionsbereiche ins Auge. Diese Verschiedenheit ist in erster Linie, wenn auch durchaus nicht allein, durch den Unterschied im Sauerstoffvolumen bedingt, das die einzelnen

Gase und Dämpfe zur vollständigen Verbrennung erfordern. Je gröfser dieser Sauerstoffverbrauch ist, um so gröfser ist im allgemeinen auch die bei der Verbrennung erzeugte Verbrennungswärme, und um so weniger brennbares Gas ist daher erforderlich, um die Mischung explosiv zu machen. Rechnet man an der unteren Explosionsgrenze zu dem brennbaren Gas das von ihm verbrauchte Sauerstoffvolumen, an der oberen Grenze zum Sauerstoff das Volumen des brennbaren Gases, das noch vollständig zu verbrennen vermag, so erhält man die in Tabelle D aufgeführten Mengen der im explosiven Gemisch enthaltenen theoretischen Knallgase. Hier erscheinen die Unterschiede im Knallgasgehalt der explosiven Mischungen erheblich geringer als die Unterschiede im Gehalt an brennbarem Gas. Bemerkenswert ist, dafs auch an der oberen Explosionsgrenze sich ähnliche Zahlen berechnen, wie an der unteren, obgleich hier die Verbrennung nur bei Kohlenoxyd und Wasserstoff eine vollständige ist. Bei allen anderen tritt unvollständige Verbrennung ein, die zu wechselnden Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, beim Acetylen sogar zur Abscheidung von Kohlenstoff führt.

Zum Schlusse seien hier noch die im offenen Cylinder bei Flammenzündung von oben gefundenen Explosionsgrenzen zusammengestellt.

Tabelle F. **Untere Explosionsgrenzen im Cylinder.**
(62 mm Weite, Flammenzündung, Gase feucht.)

Wasserstoff	8,5
Wassergas	12,3
Äthylen	3,4
Methan	6,3
Ätherdampf	1,6
Benzoldampf	1,4
Pentandampf	1,3
Benzindampf	1,1
Alkoholdampf	3,7.

Eine eingehende Besprechung von theoretischen Gesichtspunkten aus sollen die hier mitgeteilten Ergebnisse im dritten Abschnitt dieser Arbeit finden.

II. Abschnitt.

Anderung des Explosionsbereiches durch verdünnende Gase.

In dem ersten Abschnitt dieser Arbeit sind nur Explosionsversuche besprochen, die mit Gemischen reiner Gase und reiner atmosphärischer Luft ausgeführt wurden. Solche einfachen Verbrennungsbedingungen finden sich häufig in der Praxis, und auf diese Fälle sind dann die hier gewonnenen Resultate ohne weiteres zu übertragen.

Sehr oft aber liegen auch die Verhältnisse komplizierter: Die Verbrennungsluft ist häufig schon durch vorausgehende Verbrennungsvorgänge in ihrer Zusammensetzung verändert, ihr Sauerstoffgehalt ist vermindert, und dafür enthält sie Wasserdampf und Kohlensäure. Ihre Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, ist dadurch beeinträchtigt, und das mufs sich bei den Explosionsversuchen in einer Verengerung des Explosionsbereiches ausdrücken.

Solche veränderten Verbrennungsbedingungen finden sich bei den brennenden Gasstrahlen (Flammen) in der äufseren Mantelzone, sie finden sich u. a. auch bei den Explosionsgemischen der Gasmotoren. Denn hier werden die in der Explosionskammer zurückbleibenden Auspuffgase der neuen Cylinderfüllung zugemischt, wodurch dieselbe eine Zusammensetzung der oben besprochenen Art erhält.

Von diesen Verbrennungsbedingungen zu unterscheiden sind solche, bei denen der Verbrennungsluft anderweitig entstandene Kohlensäure oder Wasserdampf zugemischt sind. Auch solche Bedingungen kommen in der Praxis vor, z. B. in Kalköfen, in Wäschereien, in Bergwerken u. s. w., oder aber sie werden künstlich herbeigeführt, um Explosionsgefahren zu vermeiden, oder einen ausgebrochenen Brand zu ersticken. Auch hier findet die auslöschende Wirkung der

zugesetzten inerten Gase ihren Ausdruck in einer Verengerung des Explosions- bezw. Verbrennungsbereiches.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, dafs die Explosionsgrenzen um so enger zusammenrücken werden, je mehr inertes Gas der Verbrennungsluft zugesetzt wird. Es ist auch nach den früheren, oben citierten Beobachtungen von Bunsen[1]) vorauszusehen, dafs verschiedene inerte Gase sich hinsichtlich ihrer auslöschenden Wirkung verschieden verhalten werden, ja es ist von vornherein als wahrscheinlich zu bezeichnen, dafs die verschiedenen brennbaren Gase sich dieser auslöschenden Wirkung gegenüber in verschiedenem Grade widerstandsfähig erweisen werden. Aber irgend welche Beobachtungen, aus denen diese Verhältnisse quantitativ bestimmbar wären, sind bis jetzt nicht bekannt, und das experimentelle Material, welches Anhaltspunkte in dieser Richtung geben könnte, beschränkt sich auf einige wenige Beobachtungen.[2])

Anderseits gewinnt die Frage nach der Wirkung inerter Gase in Explosionsgemischen in steigendem Mafse an praktischer Bedeutung, je mehr man dazu übergeht, sog. »arme Gase«, Hochofengase etc., zum Betrieb von Motoren zu verwenden.

Um hier die nötigen experimentellen Grundlagen zu schaffen, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche unternommen. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurden wieder die Versuchsbedingungen so einfach als möglich gewählt. Der erste Teil dieses Abschnittes behandelt den Einfluss der Kohlensäure auf die Weite des Explosionsbereiches, wenn Kohlensäure schrittweise den Sauerstoff der Verbrennungsluft ersetzt, der zweite Teil den Einfluss dieses Gases, wenn es der Verbrennungsluft in steigendem Verhältnis zugesetzt wird. Im dritten Teil ist die Veränderung der Ex-

[1]) Bunsen, Gasometr. Methoden, II. Aufl., S. 337 ff.

[2]) Vergl. Bunsen l. c. und E. v. Meyer l. c. Ferner haben Wagner und auch Bunte und Roskowski Explosionsgrenzen brennbarer Gase in Mischungen mit einer Luft festgestellt, in welcher der Stickstoff durch Kohlensäure ersetzt war (vergl. die bei der Besprechung der Litteratur citierten Arbeiten).

plosionsgrenzen untersucht, welche durch Zumischung von Wasserdampf zum Gasgemenge hervorgebracht wird. Um schliefslich noch die Wirkung einzelner inerter Gase in möglichst reiner Form studieren zu können, ist dann im vierten Teil noch eine Reihe von Versuchen angeführt, bei welchen Knallgase mit Sauerstoff, mit Stickstoff oder mit Kohlensäure verdünnt untersucht wurden.

Am Schlusse jeder einzelnen Versuchsreihe sind dann die gewonnenen Resultate in übersichtlicher Form graphisch dargestellt.

Explosionen brennbarer Gase mit Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Die Zusammensetzung der Luft-Kohlensäure-Mischungen erwies sich beim Stehen über Wasser als Sperrflüssigkeit, als unbeständig und daher unsicher. Die Mischungen wurden deshalb über Quecksilber in Glascylindern von 1 l Inhalt aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung wurde jeweils vor und nach jeder Versuchsreihe durch Analyse kontrolliert. Um Raum zu sparen, sind die einzelnen Analysen hier nicht angeführt.

Die Versuchsergebnisse sind in je zwei Tabellen dargestellt. Die eine Tabelle enthält die Zusammensetzung der bei verschiedenen Explosionsversuchen verwendeten Luft-Kohlensäure-Mischungen neben den bei den betreffenden Versuchen festgestellten Explosionsgrenzen. Die zweite entsprechende Tabelle (a) gibt jeweils die Gesamtanalyse der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen.

Bei diesen Ergebnissen ist die geringfügige Verschiebung der Explosionsgrenze durch den Wasserdampfgehalt, der bei allen Versuchen rund 2% betrug, aufser Berücksichtigung gelassen.

Die sämtlichen Versuche wurden über Quecksilber ausgeführt.

I. Teil.

Explosionen unter Verwendung einer Luft, in welcher der Sauerstoff schrittweise durch Kohlensäure ersetzt wird, bis zum Aufhören der Explosion.

Wasserstoff und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XIII.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Brennbares Gas in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	9,4	9,5—66,3	66,5
2	10,5	10,5	79,0	12,3	13,1 - 35,3	36,1
3	8,0	13,0	79,0	13,3	14,0—26,0	26,6
4	7,0	14,0	79,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XIIIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	9,5	19,0	0,0	71,5	66,4	7,1	0,0	26,5
2	12,7	9,2	9,2	68,9	35,7	6,8	6,8	51,7
3	13,7	6,9	11,2	68,2	26,3	5,9	9,5	58,3
Aufhören der Explosion.								

Kohlenoxyd und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XIV.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Kohlenoxyd in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	16,4	16,6—74,8	75,4
2	10,5	10,5	79,0	17,0	17,7—47,7	48,5
3	9,0	12,0	79,0	18,2	18,7—28,3	28,6
4	8,0	13,0	79,0	19,0	19,8—20,0	20,6
5	7,0	14,0	79,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XIVa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	16,5	17,5	0,0	66,0	75,1	5,2	0,0	19,7
2	17,4	8,7	8,7	65,2	48,1	5,5	5,5	40,9
3	18,5	7,3	9,8	64,4	28,4	6,4	8,6	56,6
4	19,4	6,4	10,5	63,7	20,3	6,4	10,3	63,0
Aufhören der Explosion.								

Methan und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XV.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Methan in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	6,0	6,4—12,8	13,2
2	17,0	4,0	79,0	6,3	6,8—9,4	9,9
3	16,0	5,0	79,0	6,9	7,3—8,5	8,9
4	15,0	6,0	79,0		7,6	
5	14,0	7,0	79,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XVa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Methan	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Methan	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	6,2	19,7	0,0	74,1	13,0	18,3	0,0	68,7
2	6,6	15,9	3,7	73,8	9,7	15,4	3,6	71,3
3	7,1	14,9	4,6	73,4	8,7	14,6	4,6	72,1
4	7,6	13,9	5,5	73,0	7,6	13,9	5,5	73,0
Aufhören der Explosion.								

Äthylen und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XVI.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Äthylen in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	3,9	4,3—14,5	14,9
2	13,0	8,0	79,0	5,7	6,0—6,0	6,2
3	12,0	9,0	79,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XVIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Äthylen	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Äthylen	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	4,1	20,1	0,0	75,8	14,7	17,9	0,0	67,4
2	5,9	12,2	7,5	74,4	6,1	12,2	7,5	74,2
Aufhören der Explosion.								

Leuchtgas und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XVII.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Leuchtgas in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	7,8	8,0—19,0	19,2
2	15,7	5,3	79,0	9,2	9,6—15,0	15,5
3	13,4	7,6	79,0	10,3	10,9—12,0	12,4
4	12,8	8,2	79,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XVIIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Leuchtgas	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Leuchtgas	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	7,9	19,3	0,0	72,8	19,1	17,0	0,0	63,9
2	9,4	14,2	4,8	71,6	15,3	13,3	4,5	66,9
3	10,6	12,0	6,8	70,6	12,2	11,8	6,7	69,3
Aufhören der Explosion.								

Acetylen und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XVIII.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%				Acetylen in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Vers.	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	21,0	0,0	79,0	3,3	3,6—52,0	52,4
2	12,0	9,0	79,0	3,7	3,8— 9,3	10,1
3	10,0	11,0	79,0	3,7	3,9— 6,5	6,7
4	9,0	12,0	79,0		5,5	
5	8,0	13,0	79,0	Aufhören der Explosion		

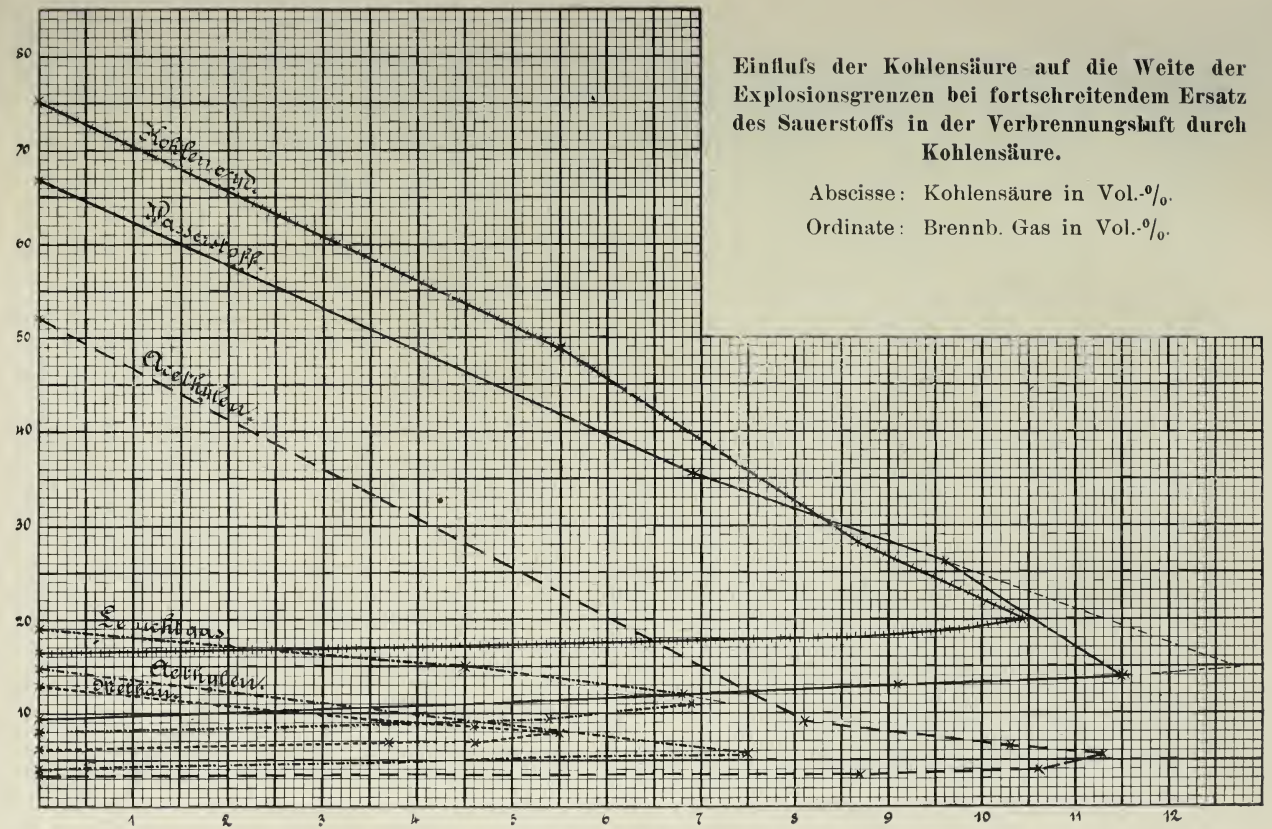
Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der Gasmischungen an den Explosionsgrenzen:

Tabelle XVIIIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Acetylen	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Acetylen	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	3,4	20,3	0,0	76,3	52,2	10,0	0,0	37,8
2	3,8	11,5	8,7	76,0	9,7	10,8	8,1	71,4
3	3,8	9,6	10,6	76,0	6,6	9,3	10,3	73,8
4	5,5	8,5	11,3	74,7	5,5	8,5	11,3	74,7
Aufhören der Explosion.								

Die Resultate der oben wiedergegebenen sechs Versuchsreihen sind in nachstehender graphischen Darsellung (Fig. 2) zusammengefafst.



Einfluſs der Kohlensäure auf die Weite der Explosionsgrenzen bei fortschreitendem Ersatz des Sauerstoffs in der Verbrennungsluft durch Kohlensäure.

Abscisse: Kohlensäure in Vol.-%.

Ordinate: Brennb. Gas in Vol.-%.

Fig. 2.

Die graphische Darstellung gibt ein anschauliches Bild von der zunehmenden Verengerung der Explosionsbereiche mit steigendem Kohlensäuregehalt in der Verbrennungsluft.

Besonders bemerkenswert ist dabei, dafs nach den Ergebnissen der Versuche die Begrenzung der Explosionsbereiche annähernd gerade Linien sind. Nur das Acetylen macht hiervon eine Ausnahme, die wohl in dem besonderen Verhalten dieses Gases bei verschiedenen Partialdrucken begründet sein dürfte.

Dafs diese Begrenzungslinien wirklich gerade Linien sind, dafs also das Ansteigen der unteren, das Abfallen der oberen Grenzen dem Kohlensäuregehalt der Verbrennungsluft proportional ist, ergibt sich aus folgender Überlegung:

Zunächst erscheinen die Verhältnisse bei den vorstehenden Versuchen ziemlich kompliziert, da bei einer Änderung des Kohlensäuregehalts im Gemisch gleichzeitig auch das Verhältnis der übrigen Bestandteile verändert wird. Die Betrachtung läfst sich indessen vereinfachen, indem man den Stickstoff der Verbrennungsluft auf den Sauerstoff und die Kohlensäure im Verhältnis dieser beiden Gase verteilt.

Enthält ein Volumen v der Verbrennungsluft o Teile Sauerstoff, k Teile Kohlensäure und n Teile Stickstoff, so ist

$$v = o + k + n.$$

Da ferner diese Verbrennungsluft aus gewöhnlicher atmosphärischer Luft durch einfachen Austausch von Sauerstoff gegen ein gleiches Volumen Kohlensäure hervorgegangen ist, so ist

$$n = \frac{79}{21}\left(o + k\right) = \frac{79}{21}\, o + \frac{79}{21}\, k = n_o + n_k$$

und demnach

$$v = (o + n_o) + (k + n_k)$$

$(o + n_o)$ ist atmosphärische Luft, $(k + n_k)$ ist Luft, in welcher aller Sauerstoff durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt ist. Der Kürze halber möge diese letztere im folgenden einfach als »Kohlensäureluft« bezeichnet werden.

Durch diese Verteilung des Stickstoffes erscheint die Verbrennungsluft bei den vorstehenden Versuchen als ein Gemisch von reiner atmosphärischer Luft mit wechselnden

Mengen von Kohlensäureluft. An der graphischen Darstellung wird dadurch nichts geändert. Man hat nur die Prozente Kohlensäure auf der Abscissenachse mit $\frac{100}{21}$ multipliziert zu denken, dann gibt die Figur direkt die Verschiebung der Grenzen bei steigendem Gehalt des Gemisches an Kohlensäureluft.

Rechnet man ferner an der unteren Explosionsgrenze zu dem brennbaren Gase jeweils dasjenige Volumen atmosphärischer Luft hinzu, welches zur vollständigen Verbrennung des ersteren nötig ist, an der oberen Explosionsgrenze zu der im Gemisch vorhandenen atmosphärischen Luft dasjenige Volumen brennbaren Gases, welches mit dieser gerade vollständig zu verbrennen vermag, so erhält man die in den explosiven Mischungen enthaltenen Volumina der »Luftknallgase«.

Neben diesen Luftknallgasen bleibt dann in den Mischungen nur noch:

1. an der unteren Explosionsgrenze ein Gasgemenge, welches aus dem Rest der atmosphärischen Luft und der Kohlensäureluft besteht,
2. an der oberen Explosionsgrenze ein Gasgemenge, welches aus dem Rest des brennbaren Gases und der Kohlensäureluft zusammengesetzt ist.

Zur weiteren Vereinfachung der Betrachtung möge ferner zunächst vorausgesetzt werden, dafs diese Gasgemenge gar nicht an der Verbrennung teilnehmen, dafs sie sich also völlig als Gemisch inerter Gase verhalten, die in den explosiven Gemengen nur die Knallgase verdünnen.

Nimmt man dann schliefslich das im ersten Abschnitt dieser Arbeit wiedergegebene Le Chateliersche Gesetz auch in seiner allgemeinsten Form als gültig an, wonach Gasgemenge, die selbst an den Explosionsgrenzen stehen, bei der Vermischung wieder Gemenge liefern, welche sich an der Explosionsgrenze befinden, sofern durch die Mischung nicht neue Verbrennungsbedingungen geschaffen werden, so besagt dasselbe für den vorliegenden Fall:

Jedes Volumen eines inerten Gases erfordert einen ganz bestimmten Zusatz von Knallgas, um verbrennlich zu werden, und dieses Verhältnis des erforderlichen Knallgasvolumens zum Volumen des inerten Gases bleibt auch in der Mischung mit anderen ebenfalls an der Explosionsgrenze stehenden Gasgemengen erhalten.

Verschiedene inerte Gase aber erfordern verschiedene Knallgaszusätze, um verbrennlich zu werden. So braucht z. B. die Kohlensäureluft zur Ermöglichung einer fortschreitenden Verbrennung einen erheblich gröfseren Knallgaszusatz als die gewöhnliche atmosphärische Luft.

Will man diese Gesetzmäfsigkeit auf die in Rede stehenden Versuche anwenden, so hat man nur die Knallgasmengen in den an den Explosionsgrenzen stehenden Mischungen auf die in denselben enthaltenen inerten Gase so verteilt zu denken, dafs jedes für sich ein an der Explosionsgrenze stehendes Gemenge bildet. Hierzu ist nach dem oben besprochenen Gesetz die vorhandene Knallgasmenge gerade notwendig und ausreichend.

Bei dieser Verteilung der Gase erscheinen dann die untersuchten Gasgemische einfach als ein Gemenge zweier an der Explosionsgrenze stehender Gasmischungen, von denen die eine mit steigendem Kohlensäuregehalt zunimmt, während die andere entsprechend abnimmt. Da diese Änderung des Mengenverhältnisses, wie ohne weiteres ersichtlich, dem Kohlensäuregehalte direkt proportional ist, so ist auch die hiermit verbundene Änderung im Gehalt der Mischung an Knallgas bezw. brennbarem Gas der Kohlensäuremenge proportional, d. h. die Begrenzungslinien der Explosionsbereiche in der oben gegebenen graphischen Darstellung müssen gerade Linien sein.

Hierzu sind indessen noch einige Bemerkungen zu machen. Die hier angestellte Überlegung setzte voraus, dafs die im explosiven Gemisch neben dem Luftknallgas vorhandenen sonstigen Gase nicht an der Verbrennung teilnehmen, also sich wie inerte Gase verhalten. Diese Voraussetzung trifft bei den besprochenen Versuchen an den unteren Explosionsgrenzen zu, an den oberen dagegen nur beim Kohlenoxyd. Der

Wasserstoff und alle Kohlenwasserstoffe verhalten sich anders. Denn einerseits geht hier ein Teil der im Gemisch enthaltenen Kohlensäure mit in die Verbrennung ein, indem dieser Teil zu Kohlenoxyd reduziert wird, anderseits verbrennt erheblich mehr brennbares Gas, als dem theoretischen Knallgas entspricht, aber die Verbrennung ist unvollständig, d. h. sie liefert als Produkte je nach den Bedingungen verschiedene Mengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasserdampf.

Trotzdem müssen auch hier die Begrenzungslinien der Explosionsbereiche gerade Linien sein, denn die Verbrennungsbedingungen ändern sich stetig und direkt proportional dem wachsenden Kohlensäuregehalt.

Selbstverständlich gelten alle diese Betrachtungen nur so lange, als in den Gasgemengen alle hier in Betracht gezogenen Bestandteile angenommen werden können. Verschwindet bei zunehmendem Kohlensäuregehalt der eine Bestandteil, z. B. an der unteren Grenze die überschüssige Luft, so erhält die Gerade an dieser Stelle einen Knickpunkt und ändert ihre Richtung. Diese Thatsache tritt auch in der graphischen Darstellung deutlich hervor.

Wie aus der Annahme, dafs das oben erwähnte Le Chateliersche Gesetz in der gegebenen allgemeinen Form auch allgemeine Gültigkeit habe, gefolgert werden konnte, dafs die Begrenzungslinien der Explosionsbereiche gerade Linien sein müssen, so kann umgekehrt die Thatsache, dafs die Resultate der Versuche wirklich mit dieser Folgerung im Einklang stehen, als Beweis für die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes in der gegebenen allgemeinen Form angesprochen werden. Indessen reicht hierzu das experimentelle Material nicht aus, da bei den Versuchen, die zu anderem Zwecke angestellt waren, zu wenig Punkte der Begrenzungslinien ermittelt sind.

Einfacher und weniger schwierig in der Ausführung sind die im folgenden beschriebenen Versuche, die unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet werden können.

II. Teil.

Explosionen unter Verwendung einer Luft, welcher Kohlensäure schrittweise zugemischt wird, bis zum Aufhören der Explosion.

Wasserstoff und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XIX.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Wasserstoff in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	9,4	9,5—66,3	66,5
2	49,0	51,0	13,6	13,8—26,2	26,5
3	48,0	52,0	Aufhören der Explosion		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XIXa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze				Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	9,5	19,0	71,5	0,0	66,4	7,1	26,5	0,0
2	13,7	8,9	33,4	44,0	26,4	7,6	28,5	37,5
Aufhören der Explosion.								

Kohlenoxyd und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XX.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Kohlenoxyd in der Explosions-Mischung in Vol.%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	16,4	16,6—74,8	75,4
2	50,0	50,0	22,3	22,8—33,5	34,0
3	48,0	52,0		26,8	
4	47,0	53,0	Aufhören der Explosion.		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XXa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	16,5	17,5	66,0	0,0	75,1	5,2	19,7	0.0
2	22,6	8,1	30,6	38,7	33,8	7,0	26,1	33,1
3	26,8	7,4	27,7	38,1	26,8	7,4	27,7	38,1
Aufhören der Explosion.								

Methan und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XXI.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Methan in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	6,0	6,4—12,8	13,2
2	90,0	10,0	7,0	7,3—10,1	10,5
3	83,0	17,0	7,5	7,8— 8,5	8,6
4	82,0	18,0	Aufhören der Explosion.		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XXIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Methan	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Methan	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	6,2	19,7	74,1	0,0	13,0	18,3	68,7	0,0
2	7,2	17,5	66,0	9,3	10,3	17,0	63,8	9,0
3	7,7	16,1	60.5	15,7	8,6	16,2	60,0	15,5
Aufhören der Explosion.								

Äthylen und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XXII.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Äthylen in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	3,9	4,3—14,5	14,9
2	80,0	20,0	4,3	4,5— 8,8	9,2
3	75,0	25,0	4,9	5,3— 7,2	7,6
4	72,0	28,0	5,4	5,7— 6,8	7,2
5	69,0	31,0	5,6	6,0	6,2
6	68,0	32,0	Aufhören der Explosion.		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XXIIa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Aethylen	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Aethylen	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	4,1	20,1	75,8	0,0	14,7	17,9	67,4	0,0
2	4,4	16,1	60,4	19,1	9,0	15,3	57,5	18,2
3	5,1	15,0	56,2	23,7	7,4	14,6	54,9	23,1
4	5,6	14,3	53,7	26,4	7,0	14,1	52,9	26,0
5	5,8	13,6	51,4	29,2	6,1	13,6	51,2	29,1
Aufhören der Explosion.								

Leuchtgas und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XXIII.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Leuchtgas in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	7,8	8,0—19,0	19,2
2	70,0	30,0	10,5	11,2—12,0	12,6
3	69,0	31,0	Aufhören der Explosion.		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XXIIIa.

(Feucht gemessen.)

	Untere Explosions-Grenze				Obere Explosions Grenze			
No. des Versuchs	Leuchtgas	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Leuchtgas	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	7,9	19,3	72,8	0,0	19,1	17,0	63,9	0,0
2	10,9	13,1	49,3	26,7	12,3	12,9	48,5	26,3
Aufhören der Explosion.								

Acetylen und Luft-Kohlensäure-Mischungen.

Tabelle XXIV.

(Feucht gemessen.)

Luft-Kohlensäure-Mischung in Vol.-%			Acetylen in der Explosions-Mischung in Vol.-%		
No. des Versuchs	Luft	Kohlensäure	Keine Explosion	Explosions-Bereich	Keine Explosion
1	100,0	0,0	3,3	3,6—52,0	52,4
2	70,0	30,0	3,7	4,1—28,6	29,1
3	61,0	39,0	4,2	4,5— 7,7	8,4
4	57,0	43,0	4,6	5,0— 6,5	7,1
5	55,0	45,0	4,8	5,0— 5,8	6,2
6	54,0	46,0	Aufhören der Explosion.		

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung der noch brennbaren Gasmischungen:

Tabelle XXIVa.

(Feucht gemessen.)

Untere Explosions-Grenze					Obere Explosions-Grenze			
No. des Versuchs	Acetylen	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Acetylen	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	3,5	20,3	76,2	0,0	52,2	10,0	37,8	0,0
2	3,9	14,1	53,2	28,8	28,9	10,5	39,3	21,3
3	4,4	12,2	46,1	37,3	8,1	11,8	44,3	35,8
4	4,8	11,4	42,9	40,9	6,8	11,2	41,9	40,1
5	4,9	11,0	41,3	42,8	6,0	10,9	44,8	42,3
Aufhören der Explosion.								

Die in Tabelle XIX bis XXIV gegebenen Versuche sind in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Versuchsreihe graphisch dargestellt.

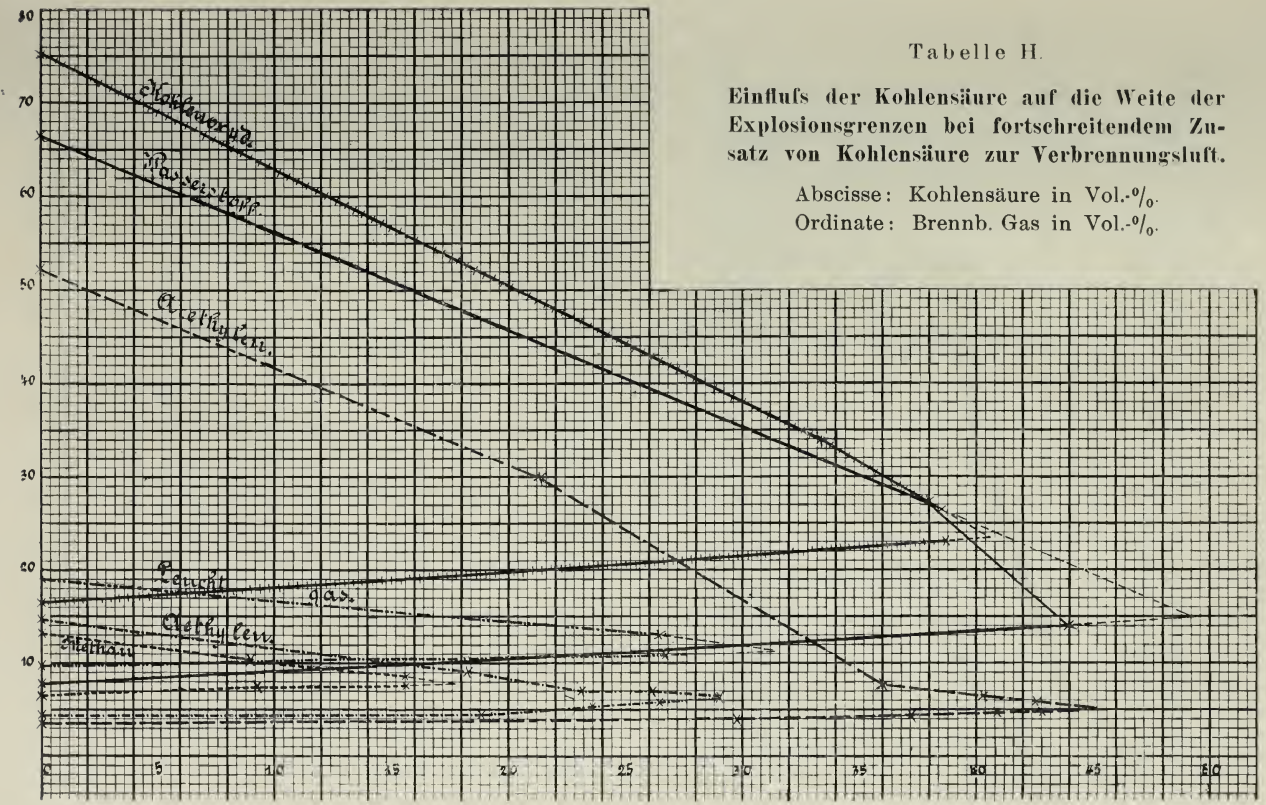


Tabelle H.

Einfluſs der Kohlensäure auf die Weite der Explosionsgrenzen bei fortschreitendem Zusatz von Kohlensäure zur Verbrennungsluft.

Abscisse: Kohlensäure in Vol.-%.
Ordinate: Brennb. Gas in Vol.-%.

Fig. 3.

Vergleicht man die graphische Darstellung (Tab. H, Fig. 3) mit jener der vorhergehenden Versuchsreihe (Fig. 2, S. 59), so fällt die grofse Ähnlichkeit beider in die Augen. Dieselbe erstreckt sich sogar auf Einzelheiten: so findet man beim Acetylen hier dasselbe spitze Auslaufen des Explosionsbereiches wie bei der ersten Versuchsreihe. Nur die Menge der in den Gemischen enthaltenen Kohlensäure ist hier viel gröfser, indessen verschwindet dieser Unterschied, wenn man bedenkt, dafs in der ersten Versuchsreihe nicht Kohlensäure als zugesetztes Gas zu denken ist, sondern ein Gemisch aus 21% Kohlensäure und 79% Stickstoff, die Kohlensäureluft. Um daher beide Figuren vom gleichen Gesichtspunkte betrachten zu können, müssen in der ersten (Tabelle F) die Kohlensäurezahlen durch die Zahlen für Kohlensäureluft ersetzt, d. h. mit $\frac{100}{21}$ multipliziert gedacht werden.

Der Unterschied zwischen den besprochenen beiden Versuchsreihen ist also nur der, dafs bei der ersten die Kohlensäureluft, bei der zweiten reine Kohlensäure zur Verdünnung der Verbrennungsluft verwendet worden ist. Da beide sich ähnlich verhalten, so sind auch die erzielten Resultate einander ähnlich. Auch hier müssen die Begrenzungslinien der Explosionsbereiche gerade Linien sein. Die für die erste Versuchsreihe gegebene Begründung dieses Satzes gilt auch hier, nur hat man stets mit Kohlensäure statt mit Kohlensäureluft zu rechnen.

III. Teil.

Explosionen brennbarer Gase mit Luft-Wasserdampf-Mischungen.

Die im folgenden zu besprechenden Versuche boten insofern eine experimentelle Schwierigkeit als dieselben bei höheren, bestimmten und konstanten Temperaturen ausgeführt werden mufsten, wenn den Mischungen gröfsere Mengen von Wasserdampf zugefügt werden sollten. Zur Ermöglichung solcher Versuchsbedingungen wurde die Explosionsbürette mit einem Glasmantel umgeben, der oben und unten mit Zu- und Ableitungsrohr versehen war und gasdicht an die obere und untere Kapillare der Bürette anschlofs. Durch den Zwischenraum zwischen Bürette und Mantel wurde ein lebhafter Dampfstrom einer konstant siedenden Flüssigkeit geleitet, der nach seinem Austritt aus dem Mantel kondensiert wurde. Als Siedeflüssigkeiten kamen Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkohol zur Anwendung. Ein im Dampfmantel an die Bürette angelegtes Thermometer erlaubte die Temperatur fortlaufend zu kontrollieren.

Mit Hilfe dieser Versuchseinrichtung konnten die gewünschten Temperaturen hergestellt und konstant erhalten werden. Die Versuche selbst wurden über Quecksilber ausgeführt, wobei die Bürette stets so viel Wasser enthielt, dafs das zu untersuchende Gasgemenge bei der gewählten Temperatur vollständig mit Wasserdampf gesättigt werden konnte.

Zu den Versuchen wurde jeweils ein bestimmtes Volumen Gasluftgemisch, dessen Zusammensetzung bekannt war und in beliebiger Weise verändert werden konnte, in die nasse Bürette eingefüllt. Dann wurde die Bürette mittels des Dampfmantels geheizt und zwar so lange, bis alle Verhältnisse konstant geworden waren und das Gasgemisch sich bei der betreffenden, am Thermometer abgelesenen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt hatte. Dabei wurden die durch die Ausdehnung des Gases veranlafsten Druckunterschiede mittels des Niveaugefäfses ausgeglichen. Im übrigen wurde dann wie bei den früheren Explosionsversuchen verfahren.

In dieser Weise wurden die Gasmischungen je bei Zimmertemperatur, bei 34,5° C., bei 45,0° C., 60,5° C. und 78,1° C., entsprechend den Siedetemperaturen der verwendeten Siedeflüssigkeiten, mit Wasserdampf gesättigt, untersucht.

Die bei den Versuchen festgestellten Ergebnisse sind aus den folgenden Tabellen zu entnehmen. Dieselben sind ähnlich eingerichtet wie die Tabellen des ersten Abschnitts. Die eine Tabelle gibt jeweils das Mischungsverhältnis der feuchten Gase bei bestimmter Temperatur und bei bestimmtem Druck. Die zweite Tabelle (a) enthält die daraus berechnete Zusammensetzung der Gasmischungen bei Berücksichtigung des darin enthaltenen Wasserdampfvolumens. Die für die Tension des Wasserdampfes verwendeten Daten sind den Bestimmungen Regnaults entnommen.

Eine graphische Darstellung der Wirkung des Wasserdampfes auf die Weite der Explosionsgrenzen ist auf der am Schlusse des Abschnittes angefügten Tafel gegeben.

1. Versuche mit Wasserstoff.

Tabelle XXV.

Wasserstoff und Luft (feucht) bei 17° C.

Druck 756 mm. Tension des Wasserdampfes: 14,4 mm.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	9,3	90,7	Keine Explosion
	2	9,4	90,6	
	3	9,5	90,5	Explosions-Bereich
	4	9,6	90,4	
	⋮	⋮	⋮	
	5	66,0	34,0	
Obere Grenze	6	66,3	33,7	
	7	66,5	33,5	Keine Explosion
	8	66,6	33,4	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXVa.

Zusammensetzung der Wasserstoff-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	9,1	89,0	1,9	Keine Explosion
	2	9,2	88,9	1,9	
	3	9,3	88,8	1,9	Explosions-Bereich
	4	9,4	88,7	1,9	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	64,7	33,4	1,9	
Obere Grenze	6	65,0	33,1	1,9	
	7	65,2	32,9	1,9	Keine Explosion
	8	65,3	32,8	1,9	

Tabelle XXVI.

Wasserstoff und Luft (feucht) bei 34,5° C.

Druck 771,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 40,6 mm.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	9,4	90,6	Keine Explosion
	2	9,5	90,5	
	3	9,8	90,2	Explosions-Bereich
	4	9,9	90,1	
	⋮	⋮	⋮	
	5	62,7	37,3	
Obere Grenze	6	63,5	36,5	
	7	63,8	36,2	Keine Explosion
	8	64,4	35,6	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXVIa.

Zusammensetzung der Wasserstoff-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	8,9	85,8	5,3	Keine Explosion
	2	9,0	85,7	5,3	
	3	9,3	85,4	5,3	Explosions-Bereich
	4	9,4	85,3	5,3	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	59,4	35,3	5,3	
Obere Grenze	6	60,1	34,6	5,3	
	7	60,4	34,3	5,3	Keine Explosion
	8	61,0	33,7	5,3	

Tabelle XXVII.

Wasserstoff und Luft (feucht) bei 60,5° C.

Druck 771,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 152,4 mm.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	10,2	89,8	Keine Explosion
	2	11,7	88,3	
	3	12,0	88,0	Explosions-Bereich
	4	12,7	87,3	
	⋮	⋮	⋮	
	5	59,5	40,5	
Obere Grenze	6	61,0	39,0	
	7	61,4	38,6	Keine Explosion
	8	62,1	37,9	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXVIIa.

Zusammensetzung der Wasserstoff-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol. %	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	8,2	72,0	19,8	Keine Explosion
	2	9,4	70,8	19,8	
	3	9,6	70,6	19,8	Explosions-Bereich
	4	10,2	70,0	19,8	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	47,7	32,5	19,8	
Obere Grenze	6	48,9	31,3	19,8	
	7	49,2	31,0	19,8	Keine Explosion
	8	49,8	30,4	19,8	

Tabelle XXVIII.

Wasserstoff und Luft (feucht) bei 78,1° C.

Druck 765,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 328,4 mm.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	18,4	81,6	Keine Explosion
	2	19,2	80,8	
	3	19,6	80,4	Explosions-Bereich
	4	20,4	79,6	
	⋮	⋮	⋮	
	5	37,5	62,5	
Obere Grenze	6	38,2	61,8	
	7	38,8	61,2	Keine Explosion
	8	39,8	60,2	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXVIIIa.

Zusammensetzung der Wasserstoff-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Wasserstoff in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	10,5	46,8	42,7	Keine Explosion
	2	11,0	46,3	42,7	
	3	11,2	46,1	42,7	Explosions-Bereich
	4	11,7	45,6	42,7	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	21,5	35,8	42,7	
Obere Grenze	6	21,9	35,4	42,7	
	7	22,2	35,1	42,7	Keine Explosion
	8	22,8	34,5	42,7	

2. Versuche mit Kohlenoxyd.

Tabelle XXIX.

Kohlenoxyd und Luft (feucht) bei 14,0° C.

Druck 764,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 11,9 mm.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebniss
Untere Grenze	1	15,1	84,9	Keine Explosion
	2	16,0	84,0	
	3	16,4	83,6	Explosions-Bereich
	4	73,7	26,3	
Obere Grenze	5	74,0	26,0	
	6	74,3	25,7	Keine Explosion
	7	74,7	25,3	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXIXa.

Zusammensetzung der Kohlenoxyd-Luftmischungen

bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	14,9	83,5	1,6	Keine Explosion
	2	15,7	82,7	1,6	
	3	16,1	82,3	1,6	Explosions-Bereich
	4	72,5	25,9	1,6	
Obere Grenze	5	72,8	25,6	1,6	
	6	73,1	25,3	1,6	Keine Explosion
	7	73,5	24,9	1,6	

Tabelle XXX.

Kohlenoxyd und Luft (feucht) bei 34,5° C.

Druck 764,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 40,6 mm.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	15,9	84,1	Keine Explosion
	2	16,7	83,3	
	3	17,0	83,0	Explosions-Bereich
	4	17,4	82,6	
	⋮	⋮	⋮	
	5	72,0	28,0	
Obere Grenze	6	73,4	26,6	
	7	73,6	26,4	Keine Explosion
	8	73,8	26,2	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXa.

Zusammensetzung der Kohlenoxyd-Luftmischungen

bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	15,1	79,6	5,3	Keine Explosion
	2	15,8	78,9	5,3	
	3	16,1	78,6	5,3	Explosions-Bereich
	4	16,5	78,2	5,3	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	68,2	26,5	5,3	
Obere Grenze	6	69,5	25,2	5,3	
	7	69,7	25,0	5,3	Keine Explosion
	8	69,9	24,8	5,3	

Tabelle XXXI.

Kohlenoxyd und Luft (feucht) bei 60,5° C.

Druck 767,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 152,4 mm.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	18,5	81,5	Keine Explosion
	2	19,8	80,2	
	3	20,1	79,9	Explosions-Bereich
	4	20,8	79,2	
	⋮	⋮	⋮	
	5	66,0	34,0	
Obere Grenze	6	68,2	31,8	
	7	68,6	31,4	Keine Explosion
	8	70,9	29,1	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXIa.

Zusammensetzung der Kohlenoxyd-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	15,0	66,1	18,9	Keine Explosion
	2	16,1	65,0	18,9	
	3	16,3	64,8	18,9	Explosions-Bereich
	4	16,9	64,2	18,9	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	53,5	27,6	18,9	
Obere Grenze	6	55,3	25,8	18,9	
	7	55,8	25,3	18,9	Keine Explosion
	8	57,5	23,6	18,9	

Tabelle XXXII.

Kohlenoxyd und Luft (feucht) bei 78,1° C.

Druck 764,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 328,4 mm

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
	1	28,9	71,1	Keine
Untere Grenze	2	29,2	70,8	Explosion
	3	29,6	70,4	Explosions-Bereich
	4	31,8	68,2	
	⋮	⋮	⋮	
	5	45,8	54,2	
Obere Grenze	6	50,2	49,8	
	7	50,6	49,4	Keine
	8	51,4	48,6	Explosion

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXIIa.

Zusammensetzung der Kohlenoxyd-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Kohlenoxyd in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
	1	16,5	40,5	43,0	Keine
Untere Grenze	2	16,6	40,4	43,0	Explosion
	3	16,9	40,1	43,0	Explosions-Bereich
	4	18,1	38,9	43,0	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	26,1	30,9	43,0	
Obere Grenze	6	28,6	28,4	43,0	
	7	28,8	28,2	43,0	Keine
	8	29,3	27,7	43,0	Explosion

3. Versuche mit Methan.

Tabelle XXXIII.

Methan und Luft (feucht) bei 20° C.

Druck 725 mm. Tension des Wasserdampfes: 17,4 mm

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	5,8	94,2	Keine Explosion
	2	6,0	94,0	
	3	6,2	93,8	Explosions-Bereich
	4	6,4	93,5	
	5	12,0	88,0	
Obere Grenze	6	12,7	87,3	
	7	12,9	87,1	Keine Explosion
	8	13,2	86,7	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXIIIa.

Zusammensetzung der Methan-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	5,7	92,0	2,3	Keine Explosion
	2	5,9	91,8	2,3	
	3	6,1	91,6	2,3	Explosions-Bereich
	4	6,4	91,3	2,3	
	5	11,7	86,0	2,3	
Obere Grenze	6	12,4	85,3	2,3	
	7	12,6	85,1	2,3	Keine Explosion
	8	13,0	84,7	2,3	

Tabelle XXXIV.

Methan und Luft (feucht) bei 34,5° C.

Druck 768,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 40,6 mm.

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	6,4	93,6	Keine Explosion
	2	6,7	93,3	
	3	6,9	93,1	Explosions-Bereich
	4	7,6	92,4	
	⋮	⋮	⋮	
	5	11,6	88,4	
Obere Grenze	6	12,4	87,6	
	7	12,7	87,3	Keine Explosion
	8	13,6	86,4	

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXIVa.

Zusammensetzung der Methan-Luftmischungen
bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
Untere Grenze	1	6,1	88,6	5,3	Keine Explosion
	2	6,3	88,4	5,3	
	3	6,5	88,2	5,3	Explosions-Bereich
	4	7,2	87,5	5,3	
	⋮	⋮	⋮	⋮	
	5	11,0	83,7	5,3	
Obere Grenze	6	11,7	83,0	5,3	
	7	12,0	82,7	5,3	Keine Explosion
	8	12,9	81,8	5,3	

Tabelle XXXV.

Methan und Luft (feucht) bei 45° C.

Druck 762,6 mm. Tension des Wasserdampfes: 71,4 mm.

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
	1	6,4	93,6	Keine
Untere Grenze	2	7,0	93,0	Explosion
	3	7,3	92,7	Explosions-Bereich
	4	8,6	91,4	
	⋮	⋮	⋮	
	5	10,9	89,1	
Obere Grenze	6	11,1	88,9	
	7	11,4	88,6	Keine
	8	12,0	88,0	Explosion

Hieraus ergibt sich

Tabelle XXXVa.

Zusammensetzung der Methan-Luftmischungen

bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.

	No. des Versuchs	Methan in Vol.-%	Luft in Vol.-%	Wasserdampf in Vol.-%	Versuchs-Ergebnis
	1	5,8	84,8	9,4	Keine
Untere Grenze	2	6,3	84,3	9,4	Explosion
	3	6,6	84,0	9,4	Explosions-Bereich
	4	7,8	82,8	9,4	
	⋮	⋮	⋮		
	5	9,8	80,8	9,4	
Obere Grenze	6	10,1	80,5	9,4	
	7	10,3	80,3	9,4	Keine
	8	10,9	79,7	9,4	Explosion

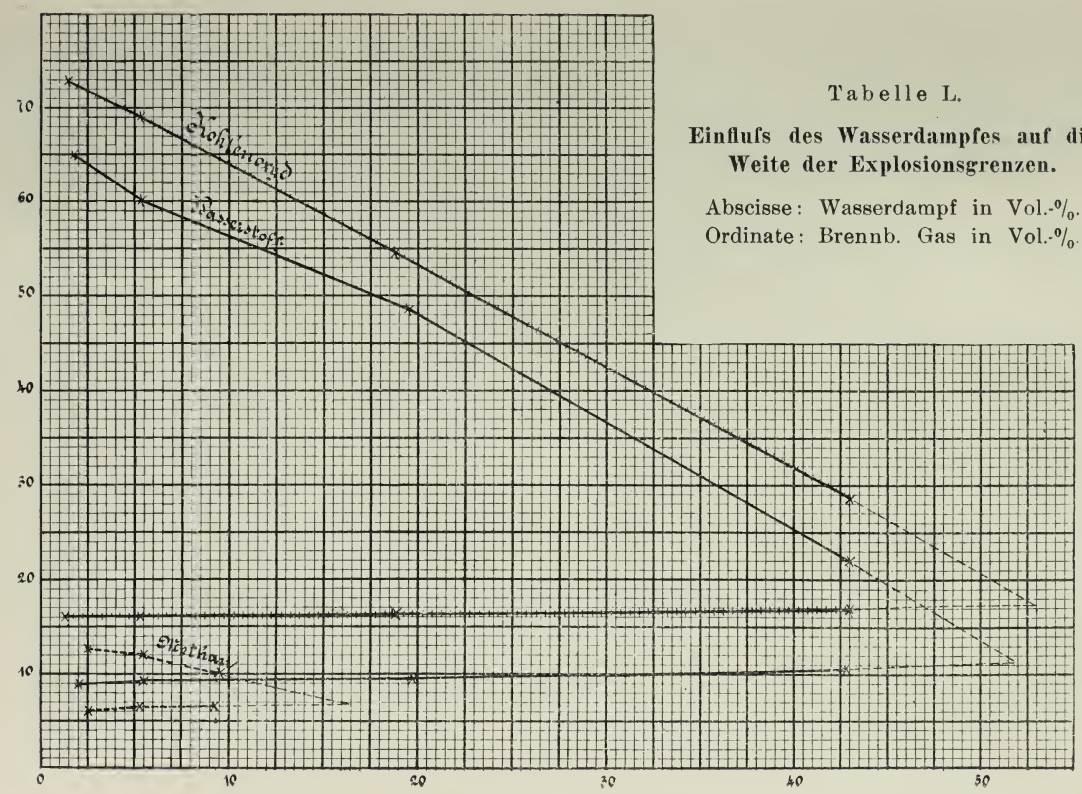
Die Versuchsergebnisse sind in vorstehender graphischen Darstellung zusammengefafst:

Bei der Schwierigkeit, der im vorstehenden beschriebenen Versuche, die naturgemäfs sehr viel Zeit in Anspruch nahmen, erschien es angezeigt, sich mit der Prüfung des Verhaltens dreier Gase: Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan, zu begnügen, um so mehr, als die Resultate bei der graphischen Darstellung wiederum zu geraden Begrenzungslinien der Explosionsbereiche führten. Auch diese Resultate sind unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten, wie die der vorhergehenden Versuchsreihen, und die dort gegebenen allgemeinen Ausführungen gelten auch hier. Hinzuzufügen wäre nur noch, dafs bei den Wasserdampfversuchen eine gröfsere Anzahl von Grenzpunkten ermittelt worden ist, und da diese thatsächlich sehr nahe gerade Linien definieren, so dürfen die erhaltenen Resultate wohl als Material zum Nachweis der allgemeinen Gültigkeit des Le Chatelierschen Gesetzes gelten.

Tabelle L.

Einflufs des Wasserdampfes auf die Weite der Explosionsgrenzen.

Abscisse: Wasserdampf in Vol.-%.
Ordinate: Brennb. Gas in Vol.-%.



IV. Teil.

Explosionen von Knallgasen mit heterogenen Gasen.

Die Diskussion der in den drei ersten Versuchsreihen erhaltenen Resultate erforderte die Zusammenfassung der in den Gasmischungen enthaltenen Gasbestandteile in der Art, dafs jedes inerte Gas mit einem gewissen zugehörigen und unveränderlichen Prozentsatz von Luftknallgas versetzt erscheint, welcher gerade zur Ermöglichung einer Verbrennung ausreicht.

Auf Grund dieser Vorstellung würden sich aus den Ergebnissen der Versuche diejenigen Mengen der Luftknallgase berechnen lassen, welche jedes der hier in Frage kommenden inerten Gase erfordert, um mit demselben verbrennliche Gemische zu bilden. Das vorhandene experimentelle Material ist indessen hierzu nicht ausreichend, und es erschien daher zweckmäfsiger, diese Verhältnisse direkt durch den Versuch zu prüfen. Um dabei möglichst allgemeine Werte zu erhalten, wurden in der folgenden Versuchsreihe nicht »Luftknallgase«, sondern die »theoretischen Knallgase«, d. h. Gemenge aus brennbarem Gas mit der zur Verbrennung gerade erforderlichen Menge Sauerstoff, untersucht.

Die Explosionen wurden jeweils in Verdünnung mit Sauerstoff, Stickstoff oder mit Kohlensäure ausgeführt. Die bei den Versuchen verwendeten Knallgase wurden in kalibrierten Glascylindern über Quecksilber gemessen und aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung wurde vor und nach jeder Versuchsreihe durch Analyse kontrolliert. Sämtliche Explosionsversuche wurden über Quecksilber ausgeführt. Zur Sättigung der Gasmischungen mit Wasserdampf befanden sich über dem Quecksilber einige Tropfen Wasser.

Die Versuchsergebnisse sind aus den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle XXXVI.

Versuche mit Wasserstoff-Knallgas.

(Gase feucht gemessen.)

Wasserdampfgehalt 1,8%.

Zusammensetzung des verbrennlichen Gemisches		Zusammensetzung des nicht mehr verbrennlichen Gemisches	
1. Wasserstoff-Knallgas mit Sauerstoff.			
Knallgas . . .	14,0 %	Knallgas . . .	13,7 %
Sauerstoff . . .	86,0 »	Sauerstoff . . .	86,3 »
	100,0 %		100,0 %
2. Wasserstoff-Knallgas mit Stickstoff.			
Knallgas . . .	19,3 %	Knallgas . . .	19,0 %
Stickstoff . . .	80,7 »	Stickstoff . . .	81,0 »
	100,0 %		100,0 %
3. Wasserstoff-Knallgas mit Kohlensäure.			
Knallgas . . .	31,2 %	Knallgas . . .	30,8 %
Kohlensäure . .	68,8 »	Kohlensäure . .	69,2 »
	100,0 %		100,0 %

Tabelle XXXVII.

Versuche mit Kohlenoxyd-Knallgas.

(Gase feucht gemessen.)

Wasserdampfgehalt 2,0 %.

Zusammensetzung des verbrennlichen Gemisches		Zusammensetzung des unverbrennlichen Gemisches	
1. Kohlenoxyd-Knallgas mit Sauerstoff.			
Knallgas . . .	23,6 %	Knallgas . . .	23,2 %
Sauerstoff . . .	76,4 »	Sauerstoff . . .	76,8 »
	100,0 %		100,0 %
2. Kohlenoxyd-Knallgas mit Stickstoff.			
Knallgas . . .	25,8 %	Knallgas . . .	25,4 %
Stickstoff . . .	74,2 »	Stickstoff . . .	74,6 »
	100,0 %		100,0 %
3. Kohlenoxyd-Knallgas mit Kohlensäure.			
Knallgas . . .	35,6 %	Knallgas . . .	35,0 %
Kohlensäure . .	64,4 »	Kohlensäure . .	65,0 »
	100,0 %		100,0 %

Tabelle XXXVIII.

Versuche mit Methan-Knallgas.

(Gase feucht gemessen.)

Wasserdampfgehalt 1,8 %.

Zusammensetzung des verbrennlichen Gemisches		Zusammensetzung des nicht mehr verbrennlichen Gemisches	
1. Methan-Knallgas mit Sauerstoff.			
Knallgas . . .	19,6 %	Knallgas . . .	19,0 %
Sauerstoff . . .	80,4 »	Sauerstoff . . .	81,0 »
	100,0 %		100,0 %
2. Methan-Knallgas mit Stickstoff.			
Knallgas . . .	23,5 %	Knallgas . . .	23,1 %
Stickstoff . . .	76,5 »	Stickstoff . . .	76,9 »
	100,0 %		100,0 %
3. Methan-Knallgas mit Kohlensäure.			
Knallgas . . .	32,1 %	Knallgas . . .	31,6 %
Kohlensäure . .	67,9 »	Kohlensäure . .	68,4 »
	100,0 %		100,0 %

Tabelle XXXIX.

Versuche mit Äthylen-Knallgas.

(Gase feucht gemessen.)

Wasserdampfgehalt 1,9 %.

Zusammensetzung des verbrennlichen Gemisches		Zusammensetzung des nicht mehr verbrennlichen Gemisches	
1. Äthylen-Knallgas mit Sauerstoff.			
Knallgas . . .	15,6 %	Knallgas . . .	15,2 %
Sauerstoff . . .	84,4 »	Sauerstoff . . .	84,8 »
	100,0 %		100,0 %
2. Äthylen-Knallgas mit Stickstoff.			
Knallgas . . .	18,7 %	Knallgas . . .	18,2 %
Stickstoff . . .	81,3 »	Stickstoff . . .	81,8 »
	100,0 %		100,0 %
3. Äthylen-Knallgas mit Kohlensäure.			
Knallgas . . .	22,3 %	Knallgas . . .	21,9 %
Kohlensäure . .	77,7 »	Kohlensäure . .	78,1 »
	100,0 %		100,0 %

Tabelle XXXX.

Versuche mit Acetylen-Knallgas.

(Gase feucht gemessen.)

Wasserdampfgehalt 2,0 %.

Zusammensetzung des verbrennlichen Gemisches		Zusammensetzung des nicht mehr verbrennlichen Gemisches	
1. Acetylen-Knallgas mit Sauerstoff.			
Knallgas . . .	11,1 %	Knallgas . . .	10,6 %
Sauerstoff . . .	88,9 »	Sauerstoff . . .	89,4 »
	100,0 %		100,0 %
2. Acetylen-Knallgas mit Stickstoff.			
Knallgas . . .	13,2 %	Knallgas . . .	12,7 %
Stickstoff . . .	86,8 »	Stickstoff . . .	87,3 »
	100,0 %		100,0 %
3. Acetylen-Knallgas mit Kohlensäure.			
Knallgas . . .	18,9 %	Knallgas . . .	18,5 %
Kohlensäure . .	81,1 »	Kohlensäure . .	81,5 »
	100,0 %		100,0 %

Übersicht.

Tabelle M.

Explosionen von Knallgasen mit heterogenen Gasen.
(Gase feucht gemessen.)

No. des Versuchs	Art des Knallgases	Explosion mit Sauerstoff	Explosion mit Stickstoff	Explosion mit Kohlensäure
1	Wasserstoff-Knallgas	13,9	19,2	30,0
2	Kohlenoxyd-Knallgas	23,4	25,6	35,3
3	Methan-Knallgas	19,3	23,3	31,9
4	Äthylen-Knallgas	15,4	18,5	22,1
5	Acetylen-Knallgas	10,9	13,0	18,7

Anmerkung. Die in der Tabelle M angegebenen Werte bezeichnen jeweils den Gehalt an Knallgas in der Mischung an den Explosionsgrenzen.

Tabelle N.

Explosionen von Knallgasen mit heterogenen Gasen.
(Bei Berücksichtigung des Wasserdampfvolumens.)

No. des Versuches	Art des Knallgases	Explosion mit Sauerstoff	Explosion mit Stickstoff	Explosion mit Kohlensäure
1	Wasserstoff-Knallgas	13,6	18,9	30,4
2	Kohlenoxyd-Knallgas	22,9	25,1	34,6
3	Methan-Knallgas	19,0	22,9	31,1
4	Äthylen-Knallgas	15,1	18,2	21,7
5	Acetylen-Knallgas	10,7	12,7	18,3

Diese Versuche wurden, wie oben erwähnt, unternommen, um die Wirkung eines jeden der in Betracht kommenden inerten Gase auf die Verschiebung der Explosionsgrenzen gesondert studieren zu können, da bei den vorher beschriebenen Versuchen stets nur Mischungen derselben wie Luft (Sauerstoff und Stickstoff) oder Luft-Kohlensäure (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure) in ihrer Gesamtwirkung auf die Explosionsfähigkeit der Gasgemische betrachtet worden waren.

Die Resultate sollten dazu dienen, die einzelnen Versuchsreihen dieses Abschnittes miteinander zu verknüpfen. Es war anzunehmen, dafs sich die Explosionsgrenzen eines Gases, hier speciell die untere, in Mischung mit beliebigen inerten Gasen berechnen lassen würden, wenn bekannt war, wieviel Knallgas jedes inerte Gas braucht, um mit demselben eine verbrennliche Mischung zu bilden. Diese Annahme hat sich indessen als nicht zutreffend erwiesen.

Rechnet man z. B. aus den Daten der Tabelle XXXVI (S. 88) die Menge Wasserstoff, welche zu 1 ccm Sauerstoff zugesetzt werden mufs, um ein an der Explosionsgrenze stehendes Gemenge zu erhalten, und ferner die von je 1 ccm Stickstoff und Kohlensäure zur Erreichung der Verbrennlichkeit erforderten Zusätze an Knallgas, so erhält man:

1 ccm	Sauerstoff	erfordert	0,1017	ccm	Wasserstoff
1 »	Stickstoff	»	0,2369	»	Knallgas
1 »	Kohlensäure	»	0,4493	»	»

Aus diesen Daten berechnet sich die Explosionsgrenze des Wasserstoffs in Mischung mit Luft wie folgt:

79 Vol. Stickstoff erfordern 18,72 Vol. Knallgas. Darin sind enthalten:

12,48 Vol. Wasserstoff und 6,24 Vol. Sauerstoff. Von den 21 Vol. Sauerstoff sind also noch 21 — 6,24 = 14,76 Vol. mit Wasserstoff zu versetzen.

14,76 Vol. Sauerstoff erfordern 1,50 Vol. Wasserstoff. Demnach müssen zu 100 Vol. Luft zugesetzt werden: 12,48 + 1,50 = 13,98 Vol. Wasserstoff. Es entstehen 113,98 Vol.

an der Explosionsgrenze stehendes Wasserstoff-Luftgemisch mit einem Gehalt von 13,98 Vol. Wasserstoff oder in Prozenten

Wasserstoff . . .	12,27 %
Luft	87,73 »
	100,00 %

Durch den Versuch direkt gefunden sind:

Wasserstoff . . .	9,45 %
Luft	90,55 »
	100,00 %.

Es ergibt sich somit eine Abweichung zwischen der Berechnung und dem direkten Versuch von 2,83 %, eine Gröfse, die weit aufserhalb der möglichen Versuchsfehler liegt.

In ähnlicher Weise berechnet sich z. B. für ein Gemenge aus gleichen Teilen von Luft und Kohlensäureluft die Explosionsgrenze für Wasserstoff zu 13,60, während durch den Versuch (vgl. Tab. XIIIa Nr. 2, S. 53) dieselbe zu 12,7 gefunden war. Auch diese Abweichung liegt aufserhalb der zulässigen Fehlergrenze.

Für die Explosionsgrenze von Kohlenoxyd in Mischung mit Luft berechnet sich die Zahl 16,85, während durch den Versuch 16,50 ermittelt war. Für ein Gemisch aus gleichen Teilen Luft und Kohlensäureluft (vgl. Tab. XIV und XIVa, Nr. 2, S. 54) würde sich ein Mangel von 0,39 % Sauerstoff herausstellen und damit die Explosion nur bei überschüssigem Kohlenoxyd möglich sein. Berechnet wurden 17,93 % Kohlenoxyd, gefunden 17,35 %.

Für ein Gemisch aus Methan und Luft würde sich als untere Explosionsgrenze 7,7 % berechnen, während die Versuche 6,1 % ergeben haben. Auch hier liegt die Abweichung von 1,6 % weit aufserhalb der möglichen Fehlergrenze.

In gleicher Weise könnten die Explosionsgrenzen auch für andere Gase und andere Verhältnisse berechnet werden, doch dürften die vorstehend angeführten zur Beurteilung der Sachlage genügen.

Fragt man nach der Ursache der hervorgetretenen Abweichungen, so liegt es nahe, auf die Versuche von Emich[1]) zurückzugreifen, welche schon im Eingange dieser Arbeit erwähnt wurden. Emich hatte feststellen können, dafs die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten beim Verdünnen des Knallgases mit Sauerstoff zunächst zunimmt, bis das Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff = 1 geworden ist. Eine Erklärung dieser Erscheinung wurde in dem Umstande gesucht, dafs die Vermehrung des Sauerstoffs im Gemisch auch eine Vermehrung der Zusammenstöfse zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoff-Molekülen mit sich bringt und damit eine erhöhte Gelegenheit zum Eintritt der Reaktion zwischen denselben.

Wenn diese mechanische Erklärung der angezogenen Beobachtung von Emich zutrifft, so kann dieselbe auch im vorliegenden Falle zur Deutung der hervorgetretenen Differenzen herangezogen werden. Denn es ist dann keineswegs gleichgültig, ob in einem Gasgemenge neben dem inerten Gas und dem Knallgase noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist oder nicht. Im ersteren Falle wird die Explosionsgrenze niedriger liegen als im zweiten.

Bei den Versuchen mit den Gemischen aus reinen Knallgasen und inerten Gasen ist stets nur die zur vollständigen Verbrennung des brennbaren Gases erforderliche Menge Sauerstoff vorhanden. Anders bei der Feststellung der unteren Explosionsgrenzen in Gemischen der brennbaren Gase mit Luft oder auch den Luftbestandteilen und Kohlensäure bezw. Wasserdampf. Hier findet sich überschüssiger Sauerstoff im Gemisch. Es ist daher wohl ohne weiteres verständlich, dafs bei dieser Verschiedenheit der Verhältnisse die Resultate der Knallgasversuche nicht ohne weiteres mit denen der übrigen Versuchsreihen vergleichbar sind. Die aus den Knallgasversuchen berechneten Werte für die Explosionsgrenzen müsssen höher liegen als die direkt durch die Versuche ermittelten, und zwar müssen die Differenzen um so gröfser werden, je

[1]) F. Emich, Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der K. K. Technischen Hochschule Graz, 1896.

mehr überschüssiger Sauerstoff in den Gemischen vorhanden ist.

Das tritt auch bei den oben durchgeführten Rechnungen deutlich hervor. Die gerechneten Werte liegen alle höher als die experimentell ermittelten, und die Abweichungen sind bei den Explosionsgrenzen der Luftgemische gröfser als die bei den Kohlensäure-Luftgemengen. Es scheint daher ganz allgemein der Satz zu gelten, dafs überschüssiger Sauerstoff in den Explosionsgemischen die Entzündlichkeit derselben erhöht und damit die Explosionsgrenze nach unten erweitert.[1])

Für die theoretische Bearbeitung der Frage, wovon die Explosionsgrenzen der brennbaren Gase und Dämpfe im allgemeinen abhängen, ist mit dieser Erkenntnis wieder ein Schritt vorwärts gethan. Indessen reicht das experimentelle Material nicht aus, die Gesetzmäfsigkeit festzustellen, nach welcher der Sauerstoff die Höhe der Explosionsgrenzen beeinflufst und nach welcher sich das Verhalten der einzelnen Gase diesem Einflufs gegenüber regelt.

Die Ermittelung dieser Verhältnisse mufs späteren Versuchen vorbehalten bleiben, und es erscheint nicht ausgeschlossen, dafs es danach gelingen wird, die Explosionsgrenzen auf die chemischen und physikalischen Konstanten der Gase zurückzuführen.

---

[1]) Für die vorstehend gegebene Diskussion der Versuchsergebnisse ist dieses Verhalten des Sauerstoffs ohne Einflufs.

III. Abschnitt.

Theoretischer Teil.

Die im ersten und zweiten Abschnitt dieser Arbeit[1]) mitgeteilten Explosionsversuche führten zu bestimmten Grenzzahlen für die Zusammensetzung der Gasmischungen, bei welchen die Möglichkeit einer fortschreitenden Verbrennung, d. i. einer Explosion, beginnt bezw. aufhört, und die deshalb als »Explosionsgrenzen« der betr. Gasmischungen bezeichnet wurden. Die Konstanz dieser Zahlen unter einheitlichen Versuchsbedingungen und die grofse Schärfe der Punkte, durch welche die Verbrennungserscheinungen begrenzt sind, legt den Gedanken nahe, dafs die Explosionsgrenzen ganz bestimmte, von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Mischungen abhängige Gröfsen sind. Es ergibt sich hieraus von selbst die Aufgabe, nach einem mathematischen Ausdruck zu suchen, der die Explosionsgrenzen mit den bekannten chemischen und physikalischen Konstanten der Gase verbindet. Diese Aufgabe mag schon manchen der Forscher beschäftigt haben, die sich mit der Bestimmung von Explosionsgrenzen befafsten, trotzdem finden sich in der Litteratur nur vereinzelte Angaben, welche auf Bemühungen in dieser Richtung hindeuten.[2])

1. Bedingungsgleichung der Explosionsgrenzen.

Um die Vorgänge in einer fortschreitenden Explosionsflamme mathematisch zu diskutieren, kann man sich das explosive Gasgemisch in einzelne aneinander angrenzende Schichten von gleicher, aber sehr geringer Dicke zerlegt denken.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 1, 2, 5, 6, 7, 13, 14 u. 15.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, I Aufl. (1857), S. 258 ff., ferner Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. 1898, S. 1510.

Wird nun die äufserste Grenzschicht durch Berührung mit irgend einer Wärmequelle auf die Entzündungstemperatur T_e gebracht, so findet in derselben die Verbrennung statt, und es entsteht dabei eine gewisse Wärmemenge Q, welche zunächst den Verbrennungsprodukten eine höhere Temperatur erteilt. Aber gleichzeitig geht Wärme durch Leitung auf die angrenzende Gasschicht über, so dafs auch deren Temperatur steigt. Ist hierbei die in der ersten Schicht entstehende Wärmemenge grofs genug, um bei ihrer Übertragung auf die zweite Schicht auch diese auf die Entzündungstemperatur zu bringen, so verbrennt auch sie und überträgt in gleicher Weise die Verbrennung auf die dritte Schicht. Es entsteht somit eine von Schicht zu Schicht fortschreitende Flamme.

Zergliedert man in dieser Weise die Verbrennungsvorgänge in einem explosiven Gasgemisch, so erkennt man leicht, dafs die Wärmeübertragung von der brennenden Schicht zur benachbarten nur einseitig, und zwar in der Richtung der Flammenbewegung stattfindet. Denn hinter der fortschreitenden Flamme befinden sich die heifsen Verbrennungsprodukte, und nur vor ihr ist kaltes unverbranntes Gas. Man hat demnach die Wärmeabgabe der brennenden Schicht an das kalte Gas nur einseitig zu rechnen.

Ist nun c die mittlere Wärmekapacität der Verbrennungsprodukte einer solchen differentiellen Gasschicht für jeden Temperaturgrad zwischen der Anfangstemperatur t der Gasmischung und ihrer Entzündungstemperatur T_e, so ist zur Erwärmung der Schicht von t auf T_e und zur Erhaltung dieser Temperatur während der Verbrennung die Wärmemenge

$$1) \qquad q = c \cdot (T_e - t)$$

erforderlich.

Sieht man zunächst von den Wärmeverlusten ab, welche die Explosionsflamme nach aufsen erleidet, so folgt aus dem oben Gesagten, dafs eine fortschreitende Verbrennung in dem explosiven Gasgemisch möglich ist, wenn die in der brennenden Schicht entwickelte Verbrennungswärme Q gröfser ist als q, dafs sie nicht möglich ist, wenn Q kleiner ist als q.

und dafs die Explosionsgrenze gegeben sein wird, wenn $Q = q$ ist, d. h. wenn die Gleichung erfüllt ist

$$2) \qquad Q = c \cdot (T_e - t).$$

Berücksichtigt man endlich, dafs die brennende Schicht während der Dauer der in ihr stattfindenden Verbrennung stets einen gewissen Wärmebetrag Wv durch Strahlung und Ableitung nach aufsen verliert, so wird offenbar die Möglichkeit einer fortschreitenden Verbrennung erst dann beginnen, wenn die Verbrennungswärme Q ausreicht, um die angrenzende Gasschicht auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen und aufserdem noch die gleichzeitig auftretenden Wärmeverluste zu decken. Die Bedingungsgleichung für die Explosionsgrenze wird demnach

$$3) \qquad Q = c \cdot (T_e - t) + W_v.$$

Die Gröfsen Q, c, W_v gelten zunächst nur für die betrachteten differentiellen Gasschichten. Sind n solcher Schichten in der Volumeneinheit enthalten, so sind für diese letztere die Werte von Q, c und W_v n mal gröfser. Werden diese auf die Volumeneinheit des ursprünglichen Gasgemisches bezogenen Werte von Q, c und W_v in die obige Gleichung (3) eingesetzt, so erscheint dieselbe einfach mit n multipliziert. Da aber jede Gleichung mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden kann, ohne ihre Gültigkeit zu verlieren, so definiert die Gleichung (3) auch dann die Explosionsgrenze, wenn in ihr die Werte von Q, C und W_v auf die Volumeneinheit der Gasmischung bezogen werden.

Will man schliefslich die Explosionsgrenzen selbst in die Gleichung einführen, so hat man für Q die Verbrennungswärme einzusetzen, welche bei der Verbrennung der Volumeneinheit eines an der Explosionsgrenze stehenden Gasgemisches auftreten würde.

Bedeutet E die Explosionsgrenze nach der im ersten Abschnitt dieser Arbeit gegebenen Definition, so ist $\frac{E}{100}$ das in der Volumeneinheit des Gasgemisches enthaltene Volumen brennbaren Gases. Ist ferner V die Verbrennungswärme der

Volumeneinheit des betr. brennbaren Gases, so ist $\frac{E}{100} \cdot V$ die Verbrennungswärme, welche die Volumeneinheit des Gemisches bei der Verbrennung zu liefern vermag, also der für Q zu setzende Betrag.

Die Gleichung (3) wird also

$$4) \qquad \frac{E}{100} \cdot V = c \cdot (T_e - t) + W_v$$

oder nach entsprechender Umformung

$$5) \qquad E = 100 \cdot \frac{c \cdot (T_e - t) + W_v}{V}.$$

In dieser Form gibt die Gleichung direkt die Explosionsgrenzen als Funktion der Entzündungstemperatur und der Anfangstemperatur der Gasmischung, der Wärmekapacität ihrer Verbrennungsprodukte, der Verbrennungswärme des im Gemisch enthaltenen brennbaren Gases und endlich der Wärmeverluste.

Wären alle diese Gröfsen bekannt oder genügend sicher bestimmt, so würde man die Lage der Explosionsgrenzen für jedes beliebige Gasgemenge mit Hilfe der Gleichung (5) berechnen können. Leider aber bestehen sowohl bezüglich der Entzündungstemperaturen von Gasgemischen wie auch hinsichtlich der Gröfse der Wärmeverluste solche Unsicherheiten, dafs vorläufig an eine Vorausberechnung der Explosionsgrenzen nicht gedacht werden kann. Es bedarf, wie schon am Ende des zweiten Abschnitts dieser Arbeit angedeutet wurde, noch eines eingehenden Studiums der Entzündungstemperaturen und ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasmischungen, ehe es gelingen wird, die obige Gleichung zur Berechnung der Explosionsgrenzen zu verwenden.

2. Explosionstemperaturen.

Die im vorstehenden in die Gleichungen eingeführten »Entzündungstemperaturen der Gasmischungen« sind diejenigen Temperaturen, welche die Schichten einer explosiven Gasmischung mindestens erreichen müssen, um

selbst zur Verbrennung zu kommen und den Verbrennungsvorgang auf die Nachbarschicht zu übertragen, um also in einem kalten Gasgemisch eine fortschreitende Verbrennung zu ermöglichen.

Diese Definition weicht von der sonst für die Entzündungstemperaturen gebräuchlichen einigermafsen ab; es soll daher für die hier definierten Gröfsen auch eine andere Bezeichnung gewählt werden. Da die Erreichung dieser Temperaturen eine notwendige Bedingung für den Eintritt einer explosiven Verbrennung bildet, so mögen dieselben im folgenden zum Unterschied von den anderweitig definierten Entzündungstemperaturen als »Explosionstemperaturen« bezeichnet werden. Dieselben sind, wie aus der oben gegebenen Ableitung folgt, an den Explosionsgrenzen gleich den Verbrennungstemperaturen.

Da die Explosionsgrenzen experimentell bestimmt werden können und die bei der Verbrennung einer Gasmischung auftretenden Wärmeverluste sich annähernd schätzen lassen, so gibt die Bedingungsgleichung der Explosionsgrenzen einen Weg, um die Explosionstemperaturen wenigstens annäherungsweise zu ermitteln.

Aus der obigen Gleichung (5) folgt durch geeignete Umformung:

$$6) \qquad \frac{\frac{E}{100} \cdot V - W_v}{c} = T_e - t,$$

woraus sich T_e durch Addition der Anfangstemperatur t der Gasmischung ergibt.

Bevor indessen diese Rechnung durchgeführt werden kann, ist es nötig, die einzelnen in der Gleichung enthaltenen Gröfsen, die Explosionsgrenzen, die Verbrennungswärmen, die Wärmeverluste und die Wärmekapacitäten und im Anschlufs daran auch die Entzündungstemperaturen, sowohl hinsichtlich ihrer absoluten Werte wie auch bezüglich der Sicherheit ihrer Bestimmung einer Besprechung zu unterziehen. Da die Explosionsgrenzen die Grundlage der vorzunehmenden Berechnungen bilden, so möge mit diesen begonnen werden.

a) Explosionsgrenzen.

Die Bestimmung der Explosionsgrenzen und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ist im ersten Abschnitt dieser Arbeit ausführlich behandelt worden, so dafs an dieser Stelle wohl nur auf die früheren Darlegungen verwiesen zu werden braucht. Dagegen wird es notwendig sein, hier aus der Zahl der mitgeteilten Versuchsergebnisse eine Auswahl zu treffen und eine Zusammenstellung derjenigen Werte zu geben, welche den nachfolgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden sollen.

Zunächst möge hervorgehoben werden, dafs die chemischen Umsetzungen der Gase bei den Explosionsversuchen nur an der unteren Grenze leicht zu übersehen und rechnerisch zu verfolgen sind, da hier stets vollständige Verbrennung eintritt. An der oberen Grenze liegen einfache Verhältnisse nur bei Wasserstoff und Kohlenoxyd vor, bei allen anderen Gasen und Dämpfen tritt unvollständige Verbrennung ein, welche die Diskussion der Vorgänge aufserordentlich erschwert. Es sollen daher im folgenden nur die unteren Grenzen für die Berechnung benutzt werden.

Ferner hat sich bei den Versuchen ergeben, dafs der Einfluſs der Gefäſsweite auf die Lage der Explosionsgrenzen, namentlich bei den Dämpfen von Alkohol, Äther, Benzol, Pentan und Benzin, besonders stark zur Geltung kommt, ebenso auch beim Äthylen. Da bei diesen Stoffen die im Explosionsgemisch enthaltenen Dampfmengen an sich sehr gering sind, und daher schon mäſsige Veränderungen der Grenze relativ beträchtliche Änderungen der Dampfmenge bedeuten, so dürfte es gerechtfertigt sein, hier die Resultate zu verwenden, welche in dem 62 mm weiten offenen Cylinder bei Flammenzündung von oben erhalten würden, während bei allen anderen Gasen die in der 19 mm weiten Bürette erhaltenen Werte zu Grunde gelegt werden können.

Da es sich bei den vorzunehmenden Berechnungen um die Ermittelung absoluter Werte handelt, so müssen hier die Volumina der im Gemisch enthaltenen trockenen Gase berücksichtigt werden. Bei den Versuchen im offenen Cylinder

wurde der Wasserdampfgehalt der Gase nicht bestimmt, doch darf hier ohne Bedenken ein mittlerer Feuchtigkeitsgehalt von 2% angenommen werden. Eine Reduktion der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck ist nicht erforderlich, da hierdurch am Volumenverhältnis der Gase, also an der Lage der Explosionsgrenzen nichts geändert wird.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der besprochenen, auf Zehntelprozente abgerundeten Daten und enthält in der letzten Spalte zum Vergleich die von Le Chatelier und Boudouard gefundenen Zahlen.[1])

Tabelle I.

Explosionsgrenzen und Zusammensetzung der Gasmischungen an den Grenzen.

	Art des Gases	Prozentgehalt der Gasmischungen			Explosionsgrenzen nach Le Chatelier u. Boudouard
		brennb. Gas	Luft	Wasserdampf	
Bürette	Wasserstoff . .	9,2	88,9	1,9	10,0
	Wassergas . .	12,1	85,8	2,1	—
	Leuchtgas . .	7,7	90,7	1,6	8,1
	Acetylen . .	3,2	94,9	1,9	2,8[2])
	Kohlenoxyd . .	16,0	80,9	3,1	16,0
	Methan . . .	6,0	91,7	2,3	6,0
Cylinder	Äthylen . . .	3,3	94,7	2,0	—
	Alkohol . . .	3,5	94,4	2,1[3])	3,07[4])
	Äther	1,6	96,4	2,0	1,9
	Benzol	1,4	96,6	2,0	1,5
	Pentan	1,3	96,7	2,0	1,1
	Benzin	1,1	96,9	2,0	—

[1]) Compt. rend. 1898, I. Sem., S. 1510.

[2]) Le Chatelier, Compt. rend. 121, S. 1144.

[3]) Der verwendete Alkohol war nur 96 proz., daher ist mit dem Alkohol etwas Wasser in das Gasgemisch eingeführt worden.

[4]) Aus welchem Grunde Le Chatelier und Boudouard aus den Temperaturen der Sättigung nur 3,07% Alkoholdampf berechnen, ist aus ihren Mitteilungen nicht zu ersehen. Vielleicht ist der Alkohol stark wasserhaltig gewesen. Für absoluten Alkohol würde sich rund 4,0% ergeben.

Bezüglich der Genauigkeit dieser Werte ist zu bemerken, dafs die Fehlergrenze der Bestimmungen bei den Gasen 0,2 %, bei den Dämpfen sogar 0,1 % nicht überschreiten dürfte. Auf den Eigenwert der Grenzen selbst bezogen, bedeutet dies je nach der Lage derselben eine Unsicherheit von 1 bis 5 % bei den Gasen und von 6 bis 9 % bei den Dämpfen. Die Explosionsgrenzen der Dämpfe sind daher weniger geeignet als Grundlage für die Berechnungen zu dienen.

b) Verbrennungswärmen.

Genauer bestimmt sind die Verbrennungswärmen der Gase und Dämpfe, da hier die Unsicherheit der Werte kaum 1 % derselben erreicht. Die in der Litteratur[1]) angegebenen Zahlen beziehen sich meist auf die Gewichtseinheit der Stoffe und, sofern bei der Verbrennung Wasser gebildet wird, auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt. In den allermeisten Fällen ist es indessen bei den Gasen bequemer, mit Volumengröfsen anstatt mit Gewichten zu rechnen, und daher sind im folgenden die Verbrennungswärmen der Gase und Dämpfe für die Volumeneinheit derselben, d. h. für 1 l umgerechnet worden. Für die vorliegenden Untersuchungen kommen ausschliefslich diejenigen Wärmemengen in Frage, die bei der Bildung gasförmiger Verbrennungsprodukte entwickelt werden; demgemäfs sind in der folgenden Tabelle von den umgerechneten Zahlen die Werte für die Verdampfungswärme des gebildeten Verbrennungswassers in Abzug gebracht.

Endlich ist zu bemerken, dafs die Verbrennungswärme der Gase und Dämpfe verschieden ist, je nachdem die Verbrennung unter gleichbleibendem Druck oder bei gleichbleibendem Volumen vor sich geht. In der Tabelle sind beide Werte aufgeführt, die indessen nur wenig voneinander abweichen. Die letzte Spalte enthält die Namen der Beobachter, deren Angaben für die Berechnung der Zahlen benutzt wurden. Wo mehrere Beobachter angegeben sind, wurden deren Resultate zu einem Mittelwert vereinigt.

[1]) Vergl. physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, II. Aufl. 1894, Nr. 142 und 143.

Tabelle II.

Verbrennungswärme von 1 l Gas bezw. Dampf bei Verbrennung zu gasförmigen Verbrennungsprodukten.

Art des Gases	Verbrennungswärme bei konst. Druck Kal.	Verbrennungswärme bei konst. Vol. Kal.	Namen der Beobachter
Wasserstoff . .	2 574	2 562	Favre u. Silbermann, Thomsen, Schuller u. Wartha, v. Than.
Wassergas . .	2 812	2 799	aus der Zusammensetzung berechnet.
Leuchtgas . .	5 445	5 438	aus der Analyse berechnet.
Acetylen . . .	13 357	13 345	Thomsen.
Kohlenoxyd . .	3 051	3 037	Thomsen, Berthelot.
Methan . . .	8 492	8 492	Thomsen.
Äthylen . . .	13 888	13 888	Thomsen.
Alkoholdampf .	13 663	13 687	Thomsen, Berthelot u. Mahler.
Ätherdampf . .	21 036	21 084	Thomsen.
Benzoldampf .	33 705	33 718	Stohmann u. Rodatz u. Herzberg.
Pentandampf .	34 913	34 962	Thomsen.
Benzindampf .	47 577	47 649	angenähert für $C_7 H_{16}$ berechnet.

Die Verbrennungswärmen sind hier in Gramm-Kalorien angegeben.

Es erübrigt noch zu entscheiden, welche dieser beiden Zahlenreihen den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden müssen. Bei den Explosionsversuchen im offenen Cylinder findet die Verbrennung jedenfalls unter gleichbleibendem Druck statt, aber auch in der geschlossenen Bürette liegen die Verhältnisse ähnlich, sobald man sich in der Nähe der Explosionsgrenze befindet. Denn hier schreitet die Flamme nur langsam vorwärts, und da das Volumen der brennenden Schicht nur einen sehr kleinen Bruchteil der ganzen Gasmasse darstellt, so ist die durch die Reaktion in der einzelnen Schicht bedingte Druckänderung in jedem

Augenblick verschwindend klein. Demnach können auch hier die »Verbrennungswärmen bei konstantem Druck« zur Berechnung benutzt werden.

In der nachfolgenden Tabelle III sind nun die Verbrennungswärmen zusammengestellt, welche je 1 l der an der Explosionsgrenze stehenden Gemische bei der Verbrennung zu liefern vermag, d. h. also die Werte von $\frac{E}{100} \cdot V$, die in den oben gegebenen Gleichungen (4) und (6) enthalten sind.

Aus den von Le Chatelier und Boudouard angegebenen Explosionsgrenzen berechnen sich unter Zugrundelegung der gleichen Verbrennungswärmen die in der letzten Spalte der Tabelle III zum Vergleich angegebenen Wärmemengen, und es ergibt sich eine leidliche Übereinstimmung in den entsprechenden Werten beider Reihen, zumal wenn man berücksichtigt, dafs die Explosionsgrenzen nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden.

Tabelle III.

Verbrennungswärme von 1 l der an der Explosionsgrenze stehenden Gas-Luft-Mischungen.

	Art des Gases	Explosionsgrenze E % brennb. Gas	Verbrennungswärme V Kal.	Wärmemenge $\frac{E}{100} \cdot V$ Kal.	Aus den Zahlen v. Le Chatelier und Boudouard berechnet Kal.
Bürette	Wasserstoff . .	9,2	2 574	231	257
	Wassergas . .	12,1	2 812	340	—
	Leuchtgas . .	7,7	5 445	419	441
	Acetylen . .	3,2	13 357	427	374
	Kohlenoxyd .	16,0	3 051	488	488
	Methan . . .	6,0	8 492	510	510
Cylinder	Äthylen . . ,	3,3	13 888	458	—
	Alkohol . . .	3,5	13 663	478	419
	Äther	1,6	21 036	337	400
	Benzol . . .	1,4	33 705	472	506
	Pentan . . .	1,3	34 913	454	384
	Benzin . . .	1.1	47 577	523	—

Im einzelnen ist zu den Ergebnissen folgendes zu bemerken.

Auffallend niedrig ist die Verbrennungswärme des Explosionsgemisches beim Wasserstoff, was vielleicht mit der grofsen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme in Wasserstoff-Luft-Gemischen zusammenhängt.

Allem Anscheine nach sind hiervon auch die Werte für das Wassergas und das Leuchtgas beeinflufst, die ja ebenfalls Wasserstoff in grofser Menge (ca. 50 %) enthalten. Einen verhältnismäfsig niedrigen Wert liefert auch das Acetylen, was vielleicht in der niedrigen Lage seines Entzündungspunktes (480 °) begründet ist. Endlich ist die für das Ätherluftgemisch berechnete Verbrennungswärme auffallend niedrig, und hier fehlt jeder Anhalt zur Begründung dieses Verhaltens. Den höchsten Wert gibt das Benzinluftgemisch, indessen ist dieser auch der am wenigsten sicher bestimmte, da das Benzin ein nur mangelhaft definiertes Gemenge verschiedener Paraffinkohlenwasserstoffe darstellt.

Sieht man von den wasserstoffhaltigen Gemischen und dem Äther ab, so liegen die berechneten Verbrennungswärmen der Explosionsgemische etwa zwischen 420 und 520 Kal. und gruppieren sich somit um den Mittelwert 470 Kal. Es ist jedoch besonders hervorzuheben, dafs die hervorgetretenen, zum Teil recht grofsen Abweichungen von diesem Wert nicht etwa auf Unsicherheiten in der Bestimmung der Explosionsgrenzen zurückzuführen sind.

Einen tieferen Einblick in die bei den Explosionsversuchen vorliegenden Verhältnisse wird man erst aus der Berechnung der Explosionstemperaturen zu erhalten hoffen dürfen. Hierzu wäre nun in erster Linie die Diskussion der Wärmeverluste erforderlich, welche die fortschreitende Explosionsflamme erfährt. Da aber für die Gröfse dieser Wärmeverluste keinerlei bestimmte, auf direkten Messungen begründete Anhaltspunkte vorliegen, so ist man hier auf Schätzungen angewiesen, deren Unsicherheit den Wert der weiteren Rechnungen illusorisch machen würde. Es wird sich daher empfehlen, diese Schätzungen erst später vorzunehmen, also vorerst von den Wärmeverlusten abzusehen und diejenigen Temperaturen zu berechnen,

welche die Explosionsflamme annehmen würde, wenn die brennende Schicht keine Wärme nach aufsen abgeben könnte, wenn also die Gröfse $W_v = 0$ wäre. Diese theoretische Verbrennungstemperatur berechnet H. Bunte[1]) in seinen Darlegungen über die »Heizstoffe« für die Feuergase (Heizgase) der Brennmaterialien in industriellen Feuerungen zur Bewertung des »Brutto-Nutzeffektes« und nennt sie sehr treffend die »Anfangstemperatur«.

Um diese theoretische Verbrennungstemperatur aus der entwickelten Verbrennungswärme berechnen zu können, ist zunächst die Kenntnis der mittleren Wärmekapacität der Gesamt-Verbrennungsprodukte, d. h. der aus der Volumeneinheit des Explosionsgemisches nach der Verbrennung resultierenden Gasmasse erforderlich.

c) Wärmekapacität der Gase.

Bei der vollständigen Verbrennung der hier untersuchten brennbaren Gase und Dämpfe entstehen als Verbrennungsprodukte ausschliefslich Kohlensäure und Wasserdampf in bestimmten Mengen, und diese sind nach dem Durchgang der Flamme durch das Explosionsgemisch mit dem Reste der ursprünglich vorhandenen Luftbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, gemengt. Will man daher die mittlere Wärmekapacität der Gesamt-Verbrennungsprodukte — die Gröfse c in den zuvor abgeleiteten Gleichungen — berechnen, so mufs einmal bekannt sein, in welchen Mengen Kohlensäure, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff nach der Verbrennung der Volumeneinheit der Explosionsgemische vorhanden sind, und ferner, welche Wärmekapacität diese vier Gase einzeln bei den in Betracht kommenden Temperaturen besitzen.

Die erste Frage nach der Zusammensetzung und Menge der Gesamt-Verbrennungsprodukte läfst sich ohne weiteres durch Berechnung aus den Angaben der Tabelle I beantworten. Hierbei genügt es, die Summe von Sauerstoff und Stickstoff in dem verbrannten Gemisch festzustellen, da diese

[1]) Muspratts theoretische, praktische und analytische Chemie. 4. Auflage (1893), IV. Bd., S. 311 ff.

beiden Gase sich hier thermisch ganz gleich verhalten. Die Daten sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Zusammensetzung und Menge der aus 1 Volumen der Explosionsgemische entstehenden Verbrennungsprodukte.

Art des Gases	Brennbares Gas $\frac{E}{100}$	Gaszusammensetzung nach der Verbrennung			Summe der Verbrennungsprodukte
		CO_2	H_2O	$O_2 + N_2$	
Wasserstoff . .	0,092	—	0,111	0,843	0,954
Wassergas . .	0,121	0,060	0,081	0,798	0,939
Leuchtgas [1]) .	0,077	0,041	0,122	0,815	0,978
Acetylen . .	0,032	0,064	0,051	0,869	0,984
Kohlenoxyd .	0,160	0,160	0,031	0,729	0,920
Methan . . .	0,060	0,060	0,143	0,797	1,000
Äthylen . . .	0,033	0,066	0,086	0,848	1,000
Alkohol . . .	0,035	0,070	0,126	0,839	1,035
Äther	0,016	0,064	0,100	0,868	1,032
Benzol . . .	0,014	0,084	0,062	0,861	1,007
Pentan . . .	0,013	0,065	0,098	0,863	1,026
Benzin . . .	0,011	0,077	0,108	0,848	1,033

Die zweite Frage nach der Gröfse der Wärmekapacitäten ist weniger leicht zu beantworten. Nach Bestimmungen von Regnault[2]), die hier auf die Volumeneinheit (1 l) umgerechnet sind, beträgt die Wärmekapacität eines Liters pro 1° C.

für Sauerstoff	(zwischen 13° u. 207°)	0,311	Kal.
» Stickstoff (berechn.)	(» 0° » 200°)	0,306	»
» Kohlensäure	(» 15° » 100°)	0,398	»
» Wasserdampf	(» 128° » 217°)	0,387	»

Neuere Bestimmungen haben ergeben, dafs die Wärmekapacität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt, und zwar in gleicher Weise bei den zweiatomigen Gasen, in höherem Mafse und in verschiedener Weise bei Kohlensäure und Wasser-

[1]) Der Berechnung ist die im I. Abschnitt dieser Arbeit (Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 5, S. 72) angegebene Zusammensetzung des Leuchtgases zu Grunde gelegt.

[2]) Mém. de l'Acad. 26, S. 1 (1862).

dampf. Nach den Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier[1]) wird die Wärmekapacität s_v des Molekularvolumens bei konstantem Volumen und der Temperatur t ausgedrückt durch die nachstehenden bis 2000° gültigen Formeln:

1. für Sauerstoff und Stickstoff
   $s_v = 4{,}8 + 0{,}0006 \cdot t.$
2. für Kohlensäure
   $s_v = 6{,}3 + 0{,}00564 \cdot t + 0{,}00000108\ t^2.$
3. für Wasserdampf
   $s_v = 5{,}61 + 0{,}00328\ t.$

Daraus berechnet sich für gleichbleibenden Druck die Wärmekapacität pro Molekularvolumen s_p durch Addition des Wärmewertes der Ausdehnungsarbeit, welche von dem Molekularvolumen geleistet wird, wenn sich dasselbe bei der Erwärmung um 1° C. gegen den Atmosphärendruck dem Gay-Lussacschen Gesetze entsprechend ausdehnt. Dieser Wert beträgt 2 Kalorien. Es ist daher $s_p = s_v + 2$.

Ist so die Wärmekapacität der fraglichen Gase bei einer bestimmten Temperatur t bekannt, so berechnet sich die »mittlere Wärmekapacität« c derselben für jeden einzelnen Grad zwischen den Temperaturen 0° und t° durch Integration von s_p zwischen den Grenzen 0° und t° und Division des erhaltenen Wertes durch t

Es ist also

$$c_{0\text{ bis }t} = \frac{1}{t}\int_0^t s_p\, dt.$$

Die Wärmekapacität eines Liters ergibt sich hieraus durch Division mit dem Molekularvolumen, das ist mit der Zahl 22,34.

Will man mit Hilfe dieser Gleichung die Gröfse c berechnen, so mufs t bekannt sein. Das ist aber bei der vorliegenden Untersuchung nicht der Fall, denn diese Temperatur t ist ja die Explosionstemperatur T_e, welche erst mit Hilfe von c bestimmt werden soll. Man kann indessen durch ein Annäherungsverfahren die Gröfse c bis zu jedem gewünschten Grad der Genauigkeit ermitteln. Zu dem Zweck

[1]) Compt. rend. 93, S. 1014.

schätzt man zunächst die Temperatur, welche die brennende Schicht bei den Explosionsversuchen etwa annehmen wird, setzt diese in die obige Gleichung ein und berechnet hiermit den Wert von c. Diesen benutzt man zur angenäherten Berechnung der Explosionstemperatur, geht dann mit dem erhaltenen Annäherungswert von T_e in die obige Gleichung ein und erhält den Wert von c genauer, der dann seinerseits einen genaueren Wert der Explosionstemperatur liefert. Eine nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens ergibt c und T_e schon mit einem solchen Grade der Genauigkeit, dafs eine weitere Verschärfung derselben angesichts der sonstigen Unsicherheiten der Werte überflüssig erscheint.

Um gleich bei der ersten Schätzung der Temperatur mit einem angenäherten Werte von c rechnen zu können, möge derselbe hier für einzelne Temperaturen und die 4 in Betracht kommenden Gase angegeben werden. Nach dem Vorstehenden ist

1. Für Sauerstoff und Stickstoff:

$$c_{0 \text{ bis } t} = \frac{1}{22{,}34 \cdot t} \cdot \int_0^t (6{,}8 + 0{,}0006\, t)\, dt.$$

2. Für Kohlensäure:

$$c_{0 \text{ bis } t} = \frac{1}{22{,}34 \cdot t} \int_0^t (8{,}3 + 0{,}00564 \cdot t + 0{,}00000108 \cdot t^2)\, dt.$$

3. Für Wasserdampf:

$$c_{0 \text{ bis } t} = \frac{1}{22{,}34 \cdot t} \int_0^t (7{,}61 + 0{,}00328 \cdot t)\, dt.$$

Setzt man nacheinander $t = o^0$, 700^0, 1000^0 und 1300^0 so erhält man für die genannten Gase folgende Werte:

Tabelle V.

Art des Gases	Mittlere Wärmekapacität von 1 l			
	0^0	0^0 bis 700^0	0^0 bis 1000^0	0^0 bis 1300^0
Sauerstoff	0,304	0,314	0,318	0,322
Stickstoff	0,304	0,314	0,318	0,322
Kohlensäure	0,372	0,468	0,501	0,563
Wasserdampf	0,341	0,392	0,414	0,436

Aus diesen Zahlen berechnet man mit Hilfe der in Tabelle IV angegebenen Zusammensetzung der verbrannten Explosionsgemische die Wärmekapacitäten der Gesamt-Verbrennungsprodukte, indem man die Mengen der einzelnen Gasbestandteile mit den zugehörigen Wärmekapacitäten multipliziert und die Produkte addiert.

Es würde zu weit führen, hier die ganze Annäherungsrechnung, deren Gang oben beschrieben wurde, für die einzelnen Gasmischungen ausführlich wiederzugeben. Es möge genügen die schliefslichen Resultate anzuführen, die in der Tabelle VI zusammengestellt sind.

Die Temperaturen t der kalten Gasmischungen sind bei den Versuchen in der Bürette jeweils gemessen worden, nicht aber bei den Versuchen im Cylinder, doch kann man hier ohne nennenswerten Fehler eine mittlere Temperatur von 20 ° C. in Anrechnung bringen.

Tabelle VI.

Explosionstemperaturen.

Art des Gases	Temperaturintervall für d. Berechn. 0° bis $T°$	Wärmekapacität der Ges.-Verbrenn.-Produkte c	Temper.-Erhöhung $Te - t$	Temperatur d. kalten Explosionsgemische t	Explosionstemperaturen Te
Wasserstoff	0° bis 770°	0,307	752°	17°	769°
Wassergas	0° » 1080°	0,320	1062°	18°	1080°
Leuchtgas	0° » 1260°	0,338	1240°	15°	1255°
Acetylen	0° » 1270°	0,338	1263°	17°	1280°
Kohlenoxyd	0° » 1440°	0,346	1410°	25°	1435°
Methan	0° » 1440°	0,358	1425°	20°	1445°
Äthylen	0° » 1330°	0,349	1312°	20°	1332°
Alkohol	0° » 1330°	0,366	1306°	20°	1326°
Äther	0° » 980°	0,350	963°	20°	983°
Benzol	0° » 1350°	0,354	1333°	20°	1353°
Pentan	0° » 1290°	0,358	1268°	20°	1288°
Benzin	0° » 1440°	0,369	1417°	20°	1437°

Vergleicht man die Explosionstemperaturen miteinander, so findet man, dafs dieselben eine gewisse Gleichmäfsigkeit

aufweisen, die noch deutlicher hervortritt als die Regelmäfsigkeit der Verbrennungswärmen. Die meisten der berechneten Temperaturen liegen etwa zwischen 1300° und 1450° und gruppieren sich um einen Mittelwert, der etwa bei 1380° liegt. Abweichend verhält sich der Wasserstoff, wohl infolge der grofsen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme in Wasserstoff-Luftgemischen, wie schon bei den Verbrennungswärmen bemerkt wurde. Auch die wasserstoffhaltigen Gase, das Wassergas und das Leuchtgas, sind anscheinend durch diese Eigenschaft des Wasserstoffes beeinflufst. Eine merkwürdig niedrige Explosionstemperatur weist auch das Äthergemisch auf, und hier fehlen, wie oben bemerkt, jegliche experimentelle Unterlagen zur Begründung dieses Verhaltens.

Nach den im Eingange dieses Abschnittes gegebenen Darlegungen hätte man erwarten sollen, dafs die Explosionstemperaturen viel niedriger liegen würden. Wären Wärmeverluste bei der fortschreitenden Verbrennung ausgeschlossen, so müfsten die theoretischen Explosionstemperaturen, wie sie in der letzten Spalte der obigen Tabelle VI eingetragen sind, gleich den Entzündungstemperaturen der Gemische sein, die nach den vorhandenen Experimentaluntersuchungen erheblich niedriger angenommen werden müssen.

Um einen Überblick über diese Verhältnisse zu ermöglichen und danach Anhaltspunkte für die Schätzung der Wärmeverluste zu gewinnen, möge im folgenden eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungen über die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen gegeben werden.

3. Entzündungstemperaturen.

Während die Verbrennungswärmen und die Wärmekapacitäten der Gase mit zufriedenstellender Schärfe ermittelt werden können und sicher definierte Gröfsen sind, herrscht bei den Entzündungstemperaturen sowohl hinsichtlich der theoretischen Definition, wie auch in den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen erhebliche Unsicherheit.

Unter der Entzündungstemperatur eines explosiven Gasgemenges versteht man im allgemeinen diejenige Temperatur, bei welcher eine heftige, mit starker Wärme-, eventuell auch Lichtentwickelung verbundene Reaktion zwischen den Bestandteilen des Gemisches ausgelöst wird.

Diese Definition würde voraussetzen, dafs unterhalb der Entzündungstemperatur keine nennenswerte Reaktion im Explosionsgemisch eintritt, und dafs man bei steigender Temperatur eine Grenze erreicht, bei welcher plötzlich die Reaktion beginnt. Eine solche Voraussetzung ist indessen unzutreffend.

Schon Davy[1]) hatte gefunden, dafs Wasserstoffknallgas ($2\,H_2 + O_2$) bei längerem Erhitzen in geschlossenen Röhren bereits unterhalb der Entzündungstemperatur Wasser zu bilden im stande ist.

Ähnliche Beobachtungen sind später zum Teil auch bei anderen Gasen (CO, CH_4, CS_2) mehrfach gemacht worden u. a. von A. Gautier[2]) und von van 't Hoff[3]).

Sehr umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Viktor Meyer mit seinen Schülern, Krause[4]), Askenasy[5]) und Freyer[6]) angestellt und eine wertvolle Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur gegeben, die zu umfangreich ist, um hier ausführlich mitgeteilt zu werden. Diese Untersuchungen haben die Thatsache bestätigt, dafs bei Wasserstoffknallgas schon unterhalb der Entzündungstemperatur langsame Verbrennung[7]) eintritt und haben ferner ergeben, dafs diese langsame Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sehr wesentlich von der Natur und Be-

---

[1]) Gilberts Annalen der Physik 56, S. 166.

[2]) A. Gautier, Berl. Ber. 2, S. 715 (1869), Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XIII, S. 1.

[3]) Van 't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

[4]) Krause und V. Meyer, Liebigs Annalen 264, S. 85.

[5]) Askenasy und V. Meyer, Liebigs Annalen 269, S. 49.

[6]) Freyer und V. Meyer, Berl. Ber. 25, S. 622 (1892).

[7]) Vergl. G. Bodländer, »Über langsame Verbrennung«. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Professor Dr. Felix B. Ahrens, III, S. 385 ff.

schaffenheit der Gefäfswände abhängt, in denen die Versuche vorgenommen werden.

Abweichend von der bisher verwendeten Versuchsanordnung (Erhitzung der Gasgemische in geschlossenen Gefäfsen) haben Gautier und Hélier[1]) die langsame Verbrennung von Wasserstoffknallgas an strömenden Gemischen untersucht. Sie fanden, dafs die Vereinigung der Knallgaskomponenten schon bei 180° merklich ist, und dafs ferner bei 300° die in der Zeiteinheit gebildete Wassermenge zunächst mit der Dauer der Erhitzung bis zu einem Maximum steigt und dann konstant wird, so dafs die Gesamtmenge des gebildeten Wassers nach Erreichung des Maximums der Dauer der Erhitzung proportional ist. Bemerkenswert ist noch besonders, dafs diese beiden Forscher in ihren mit Porzellansplittern gefüllten Porzellanröhren erst bei 840° Explosionen beobachtet haben. Auch sie finden, dafs die Substanz der erhitzten Röhren die Resultate der Versuche stark beeinflufst und weisen nach, dafs aus gewöhnlichem Glas Alkali abgespalten, aus Bleiglas metallisches Blei durch die erhitzten Gemische reduziert wird.

Diese Untersuchung ist dann von Hélier[2]) fortgesetzt worden, wobei sich ergeben hat, dafs die Bildung von Wasser aus Knallgas einen mit der Temperatur veränderlichen scheinbaren Grenzwert erreicht. Bei 200° hört die Wasserbildung auf wenn 0,12%, bei 416° wenn 35,7%, bei 620° wenn 84,52% und bei 825° wenn 96,1% des Knallgases verbraucht sind.[3])

Berthelot[4]) hat die Oxydation des Wasserstoffs durch Sauerstoff in mäfsigen Temperaturen bei Gegenwart dritter Stoffe untersucht und gefunden, dafs namentlich Alkalien und Ätzbaryt bei 250° bis 300° die Oxydationsgeschwindigkeit erheblich vermehren.

---

[1]) Compt. rend. 122, S. 566 (1896).

[2]) Annales de chimie et de physique [7] 10, S. 521 (1897).

[3]) Vergl. Bodländer l. c., S. 400.

[4]) Compt. rend. 125, S. 271 (1897), Annales de chim. et de phys. 13, S. 30 (1898).

Aus den hier angezogenen Arbeiten geht zweifellos hervor, dafs eine bestimmte Temperaturgrenze, bei welcher in explosiven Gasgemischen plötzlich eine Reaktion eintritt, nicht existiert. Die Komponenten der Gemische reagieren vielmehr schon bei niedrigen Temperaturen langsam, und ihre Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stetig zu, bis sie schliefslich in die turbulente Verbrennung übergeht. Demnach ist die Entzündungstemperatur auch kein einfacher wissenschaftlicher Begriff und von einer Konstanz derselben hann keine Rede sein.[1]) Jedenfalls ist es hiernach nicht angängig die Entzündungstemperatur von Gasgemischen als diejenige Temperatur zu definieren, bei welcher erstmals eine Reaktion zwischen den Komponenten der Gasmischung eintritt, sie ist vielmehr diejenige Temperatur, bei welcher die langsame Verbrennung in die turbulente übergeht, d. h. bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit im explosiven Gemisch so grofs wird, dafs die hierdurch erzeugte Wärmemenge die gleichzeitigen Wärmeverluste überwiegt und eine Temperatursteigerung, also auch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlafst.

Hält man diese Definition fest, so erkennt man leicht, dafs alle Momente, welche eine Vergröfserung der Wärmeverluste bedingen, auch eine Erhöhung der Entzündungstemperatur verursachen müssen, und ferner, dafs alle Ursachen, welche eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, die Entzündungstemperatur herabsetzen.

Aus dem Gesagten folgt, dafs zur Entzündung eines kalten Gasgemisches durch lokale Erhitzung höhere Temperaturen erforderlich sind, als bei heifsen Explosionsgemischen. Werden aber die Entzündungstemperaturen in der Weise ermittelt, dafs die Gasmischungen in Gefäfsen erhitzt werden bis Explosion eintritt, so können geringfügige Unregelmäfsigkeiten in der Beschaffenheit der Gefäfswände zunächst ganz lokal eine Reaktionsbeschleunigung veranlassen,

---

[1]) Vergl. van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, S. 673 ff.; ferner Nernst in R. Meyers Jahrb. d. Chem. für 1892, S. 39.

die an den fraglichen Stellen Temperatursteigerung und somit Entzündung des Explosionsgemisches verursacht.

Die Entzündungstemperaturen sind also in hohem Maſse von den Versuchsbedingungen abhängig und namentlich dem letzterwähnten Umstande dürfte es zuzuschreiben sein, daſs trotz strenger Einhaltung scheinbar ganz gleicher Versuchsbedingungen die Resultate der Bestimmungen doch in verhältnismäſsig weiten Grenzen schwanken.

So gibt z. B. Viktor Meyer für das Wasserstoffknallgas ($2\,H_2 + O_2$) die Entzündungstemperatur 650° an, als Mittel aus 38 Versuchen, bei welchen unter Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen Werte von 620° bis 680° gefunden wurden.[1])

Was nun die Bestimmung der Entzündungstemperaturen selbst betrifft, so ist dieselbe im wesentlichen nach zwei Methoden ausgeführt worden. Entweder lieſs man das zu prüfende Gasgemisch in ein auf bestimmte Temperatur erhitztes Gefäſs plötzlich eintreten und beobachtete dann die Vorgänge an dem ruhenden Gemisch, oder aber man lieſs die Explosionsgemische in gleichmäſsigem Strom durch erhitzte Gefäſse, deren Temperatur successive gesteigert wurde, hindurchstreichen und notierte die Temperatur, bei welcher in dem strömenden Gemisch Explosion eintrat.

Der ersteren Methode haben sich Mallard und Le Chatelier[2]), der letzteren A. Mitscherlich[3]) und vor allem Viktor Meyer und A. Münch[4]) bei ihren umfangreichen Untersuchungen bedient.

Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelheiten dieser ausgezeichneten Arbeiten einzugehen, es möge daher genügen, nur kurz die Resultate derselben wiederzugeben.

---

[1]) Vergl. Berl. Ber. 26, S. 2428 (1893).
[2]) Annales des Mines 1883, T. IV, S. 274.
[3]) Berl. Ber. 26, S. 160 und 400 (1893).
[4]) Berl. Ber. 26, S. 2421 (1893).

Tabelle VII.

Entzündungstemperaturen von Knallgasen.

Knallgas aus Sauerstoff mit	nach Mallard und Le Chatelier	nach V. Meyer und A. Münch
Wasserstoff . . .	555°	650°
Kohlenoxyd . . .	655°	722°
Methan	650°	667°
Äthan	—	616°
Äthylen	—	580°
Acetylen	480°[1])	511°
Propan	—	547°
Propylen	—	504°
Isobutan	—	548°
Isobutylen . . .	—	543°
Leuchtgas	—	648°

Mitscherlich fand für Wasserstoffknallgas 674° und beobachtete, dafs die Entzündungstemperatur hier mit fallendem Drucke sinkt, proportional der Druckabnahme, für je 100 mm Quecksilberdruck um 18°. Gautier und Hélier[2]) beobachteten, wie oben erwähnt, beim Wasserstoffknallgas in einem mit Porzellansplittern gefüllten Porzellanrohr erst bei 840° Explosion, doch dürfte dieses bemerkenswerte Resultat wohl in der langsamen Verbrennung begründet sein, die jedenfalls in dem Gasgemisch vor Erreichung der hohen Temperatur stattfand. Es ist daher mit den oben angegebenen Zahlen nicht direkt vergleichbar.

Sowohl Mitscherlich, wie auch Viktor Meyer und Münch geben an, dafs die Höhe der Entzündungstemperaturen unabhängig sei von der Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischungen. Dem stehen die Versuchsergebnisse von Mallard und Le Chatelier gegenüber, welche namentlich bei Methanknallgas ganz aufserordentliche Differenzen für strömendes und ruhendes Gas nachwiesen, die ihren Grund in einer eigentümlichen, bisher nur beim Methan beobachteten

[1]) Le Chatelier, Compt. rend. 121, S. 1144 (1895).
[2]) Compt. rend. 122, S. 566 (1896).

Reaktionsverzögerung haben. Gemische von Sauerstoff und Methan, auf die Entzündungstemperatur erhitzt, explodieren nicht sofort, sondern erst nach Verlauf von etwa 10 Sekunden. Diese Reaktionsverzögerung nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei 1000° nicht mehr wahrnehmbar.

Auf dieses merkwürdige Verhalten des Methans gründet sich die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff-Methangemischen nach der von Bunte[1]) für die Verbrennung von Wasserstoff angegebenen gasanalytischen Methode. Wird ein Gemenge von Wasserstoff, Methan und überschüssiger Luft in einer Kapillare über rotglühenden Palladiumdraht geleitet, so verbrennt nur der Wasserstoff, weil das Methan zu kurze Zeit mit dem glühenden Palladium in Berührung bleibt, als dafs hier die verzögerte Reaktion eintreten könnte. Sind andere Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd gleichzeitig in dem Gemisch vorhanden, so verbrennen auch diese mit dem Wasserstoff, während das Methan zurückbleibt.

Mallard und Le Chatelier haben ferner gefunden, dafs ein mäfsiger Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff zum Knallgas dessen Entzündungstemperatur nicht wesentlich verändert; ebenso verhält sich ein Überschufs des in der Mischung enthaltenen brennbaren Gases. Dagegen bewirkt ein Zusatz von Kohlensäure, namentlich beim Kohlenoxydknallgas, eine deutliche Erhöhung des Entzündungspunktes.

Leider sind diese Versuche mit verdünnten Knallgasen auf solche Mischungen beschränkt geblieben, die sich noch weit von den Explosionsgrenzen entfernt befanden, so dafs zur Zeit noch kein experimentelles Material vorliegt, das über die Entzündungspunkte solcher an der Grenze der Entzündlichkeit stehenden Mischungen Auskunft gäbe. Nach den obigen Darlegungen über den Einflufs der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse wäre zu erwarten, dafs dieselben

---

[1]) H. Bunte, Über die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs, Journ. f. Gasbel. 1878, S. 263, Berl. Ber. XI, S. 1123 (1878), ferner W. Leybold, Beiträge zur technischen Gasanalyse mittels der Bunteschen Bürette, Journ. f. Gasbel. 1890, S. 239, 257, 277, 299, 383, speciell S. 259 ff.

hier höher gefunden werden müfsten, besonders wenn man diejenigen Temperaturen ermittelte, die zur Einleitung der Verbrennung in einem kalten Gasgemisch erforderlich sind.

Es ist also vorläufig nicht möglich, die Entzündungstemperaturen und die Explosionstemperaturen miteinander zu vergleichen, da über den Einfluſs verdünnender Gase auf die ersteren keine genügenden Aufschlüsse vorliegen. Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, daſs die wirkliche Temperatur der Explosionsflamme jedenfalls unterhalb der aus der Verbrennungswärme theoretisch berechneten Werte liegen muſs, da die fortschreitende Flamme dauernd Wärmeverluste erleidet, deren Charakter im folgenden kurz besprochen werden soll.

4. Wärmeverluste.

Befindet sich ein heiſser Körper in einer kälteren Umgebung, so verliert er Wärme und kühlt sich ab. Diese Wärmeabgabe kann in dreierlei Weise geschehen: durch Strahlung, durch Leitung oder durch mechanische Überführung erhitzter Masseteilchen von dem heiſsen Körper zum kalten, was kurz mit Wärmetransport bezeichnet werden soll. Von diesen drei Möglichkeiten sind in der Regel mehrere gleichzeitig gegeben, und bei der Beurteilung der Vorgänge in der Flamme müssen alle drei berücksichtigt werden.

Nicht in dem Begriff der Wärmeverluste enthalten, aber dem Wesen nach hierher gehörig und in der Gröſse W_v inbegriffen, ist der Betrag der nicht entwickelten Wärme, der durch unvollständige Verbrennung der Gemische entsteht. In den hohen Flammentemperaturen bleibt ein Teil der Kohlensäure dissociiert, d. h. in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen, also unvollständig verbrannt; die vollständige Verbrennung geschieht erst bei der Abkühlung der Verbrennungsprodukte. Demnach kommt für die Bildung der Flammentemperatur nicht die gesamte berechnete Verbrennungswärme in Frage, sondern es ist von derselben derjenige Betrag in Abzug zu bringen, welcher dem dissociiert gebliebenen Kohlensäureanteil entspricht.

Im einzelnen ist über die vier Kategorien der Wärmeverluste folgendes zu bemerken:

a) Wärmestrahlung.

Die Wärmestrahlung der Flammen, und namentlich die der entleuchteten, wird meist als sehr geringfügig angenommen und sie ist es auch, wenn man sie mit der Strahlung fester Körper von gleicher Ausdehnung und ähnlicher Temperatur vergleicht. Drückt man aber die in der Zeiteinheit von der Flamme abgestrahlte Wärmemenge in Prozenten der in der gleichen Zeit entwickelten Verbrennungswärme aus, so erkennt man, dafs der Strahlungsbetrag keineswegs ganz zu vernachlässigen ist. Es sind nur wenige Arbeiten, welche die Untersuchung der Flammenstrahlung zu ihrem eigentlichen Thema gemacht haben.

Die erste rührt von Rosetti[1]) her, welcher die Wärmestrahlung der Bunsenflamme und deren Absorptionsvermögen für ihre eigenen Strahlen behandelt und die erhaltenen Resultate zu theoretischen Schlufsfolgerungen benutzt.

Die zweite, von W. H. Julius[2]), untersucht die Verteilung der Strahlung im Wärmespektrum und stellt fest, dafs die Hauptstrahlung von den Verbrennungsprodukten der Gase ausgeht, derart, dafs jedem Verbrennungsprodukt ein besonderes Strahlungsmaximum von bestimmter Lage im Spektrum zukommt.

Die dritte und für die vorliegende Frage wichtigste Untersuchung ist die von R. v. Helmholtz[3]), der die absoluten Strahlungsbeträge frei brennender Flammen verschiedener Gase bolometrisch gemessen und die Abhängigkeit dieser Gröfsen von den Versuchsbedingungen studiert hat. Er nennt das in

---

[1]) »Sul potere emissivo delle fiamme«, Atti dei Lync. 1878/79, Ser. 3, Vol. 4.

[2]) W. H. Julius, Die Licht- und Wärme-Strahlung verbrannter Gase, gekrönte Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses in Deutschland. Berlin 1890.

[3]) R. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärme-Strahlung verbrennender Gase. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses 1889. Journ. f. Gasbel. 1890, S. 25, 46, 62, 82, 122, 143, 158, 180.

Prozenten ausgedrückte Verhältnis der abgestrahlten zur entwickelten Wärmemenge die »relative Strahlung« und findet dieselbe für Flammen mit 6 mm Basisdurchmesser wie folgt:

Tabelle VIII. **Relative Strahlung der Flammen.**

Art des Gases	Relative Strahlung	
	hell	entleuchtet
Wasserstoff	3,63 %	
Kohlenoxyd	8,74 »	
Methan	6,17 %	5,15 %
Äthylen	11,5 »	5,12 »
Leuchtgas	8,50 »	5,12 »
Petroleum	18,2 »	—

Danach verhält sich das Strahlungsvermögen der hell brennenden Flamme zu dem der entleuchteten in runden Zahlen

bei Methan etwa wie 5 : 4,
» Leuchtgas » » 3 : 2,
» Äthylen » » 2 : 1.

Von der Annahme ausgehend, dafs die beobachtete Wärmestrahlung im wesentlichen durch die chemische Reaktion bei der Bildung der Verbrennungsprodukte bedingt ist, schliefst Helmholtz, dafs die Bildung jedes Liters Kohlensäure oder Wasserdampf je einen bestimmten Strahlungsbetrag hervorruft, der den bezüglichen beim Wasserstoff und Kohlenoxyd gefundenen Werten gleich ist. Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich dann die Strahlungsbeträge für die anderen Gase aus der Menge der hier entstehenden Verbrennungsprodukte berechnen, und Helmholtz findet eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten.

Es wird indessen ausdrücklich darauf hingewiesen, dafs die mitgeteilten Zahlen nur unter den bei den Versuchen obwaltenden Bedingungen Gültigkeit haben. Eine Änderung der Flammenform ändert auch die Strahlung, und namentlich wird dieselbe durch Zusatz inerter Gase zum Brenngas, also durch Erniedrigung der Flammentemperatur, herabgesetzt.

Hieraus geht hervor, dafs sich die Helmholtzschen Zahlen nicht ohne weiteres auf die Untersuchung der Flammentemperaturen der Explosionsgemische übertragen lassen. Die Strahlungsbeträge werden hier aus den angegebenen Gründen geringer sein und vielleicht nur 1 bis 2 % der Verbrennungswärme ausmachen. Immerhin aber ist schon ein solcher Anhalt für die ungefähre Schätzung der durch Strahlung verloren gehenden Wärmemenge recht wertvoll.

b) Wärmeleitung.

Wie die Strahlung der Gase erheblich geringer ist als die der festen Körper, so ist es auch die Leitfähigkeit. Ganz im allgemeinen ist bei den Gasen, wie bei den festen Körpern, die durch Leitung vom heifsen zum kalten Körper übergehenden Wärmemenge W proportional der zwischen beiden herrschenden Temperaturdifferenz $(T - t)$, der Zeit τ, dem Querschnitt der leitenden Gasmasse q und einer Konstanten k, die von der Natur des Gases abhängt, umgekehrt proportional dagegen der Länge l der leitenden Gasschicht. Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$W = \frac{k \cdot (T - t) \cdot \tau \cdot q}{l}.$$

Die Gröfse k heifst Leitfähigkeitskoefficient und ist die Wärmemenge in Milligramm-Kalorien, welche in einer Sekunde durch eine Gasschicht von 1 mm Dicke und 1 qmm Querschnitt übergeht, wenn die beiden Seiten der Schicht dauernd eine Temperaturdifferenz von 1° C. aufweisen. Sie kann auf Grammkalorien und 1 cm als Längeneinheit umgerechnet werden, indem man sie durch 100 dividiert.

Mit der Temperatur ist die Leitfähigkeit der Gase veränderlich, sie wächst bei steigender Temperatur, und zwar so, dafs ihre Zunahme der Temperatursteigerung proportional ist. Bezeichnet a die Zunahme der Leitfähigkeit für 1° C., so ist

$$k_t = k_0 (1 + a \cdot t).$$

Bestimmungen der beiden Gröfsen k und a sind von Stefan, Kundt und Warburg, Winkelmann, Graetz, Schleiermacher und Eichhorn für verschiedene Gase

ausgeführt worden. Ohne näher auf diese Arbeiten einzugehen, die unten citiert sind, entnehme ich einer Zusammenstellung in dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein[1]) die hier mit Auswahl wiedergegebenen Zahlen:

Tabelle IX.

Absolute Wärmeleitfähigkeit k von Gasen
(bezogen auf mm, mg, Sek. und ° C.).

Gas	Temperatur	k	Beobachter
Luft	—	0,00558	Stefan[2])
»	0°	0,00492	Kundt u. Warburg[3])
»	0°	0,00562	Winkelmann[4])
»	0°	0,004838	Graetz[5])
»	0°	0,00562	Schleiermacher[6])
Sauerstoff	7° bis 8°	0,00563	Winkelmann[7])
Stickstoff	7° » 8°	0,00524	Winkelmann[7])
Kohlenoxyd . . .	7° » 8°	0,00510	Winkelmann[7])
Kohlensäure . . .	0°	0,00307	Winkelmann[8])
» . . .	0°	0,00327	Schleiermacher[6])
Wasserstoff . . .	0°	0,03270	Winkelmann[8])
» . . .	0°	0,03190	Graetz[5])
» . . .	0°	0,0410	Schleiermacher[6])
Methan	7° bis 8°	0,00647	Winkelmann[7])
Äthylen	0°	0,00392[9])	Winkelmann[7])

[1]) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, II. Aufl., 1894, Nr. 147, S. 374.
[2]) Wien. Ber. 65, II, S. 45 (1872).
[3]) Pogg. Ann. 156, S. 177 (1875).
[4]) Wied. Ann. 48, S. 180 (1893).
[5]) Wied. Ann. 14, S. 232 (1881).
[6]) Wied. Ann. 34, S. 623 (1888).
[7]) Pogg. Ann. 156, S. 497 (1875).
[8]) Wied. Ann. 44, S. 177 u. 429 (1891).
[9]) Berechnet von Wüllner.

Tabelle X.

Temperaturkoefficient a der Wärmeleitfähigkeit.

Gas	a	Beobachter
Luft	0,00190	Winkelmann [1])
»	0,00281	Schleiermacher [2])
»	0,00199	Eichhorn [3])
Kohlensäure	0,00401	Winkelmann [1])
»	0,00548	Schleiermacher [2])
»	0,00367	Eichhorn [3])
Wasserstoff	0,00175	Winkelmann [1])
»	0,00275	Schleiermacher [2])
»	0,00199	Eichhorn [3])
Äthylen	0,00445	Eichhorn [3])

Die hier angegebenen Zahlen zeigen ziemlich erhebliche Abweichungen voneinander, trotzdem gestatten sie eine überschlägliche Rechnung, die wenigstens Anhaltspunkte für die Gröfsenordnung der Verluste gibt, welche die Explosionsflamme infolge der Wärmeableitung erfährt.

Nimmt man für die Leitfähigkeit der die Flamme umgebenden Gasmasse als Mittelwert etwa 0,0055 bei 0^0 und für deren Temperaturkoefficienten einen Mittelwert von etwa 0,0025 an, so berechnet sich die »mittlere Leitfähigkeit«, welche die Gasmasse zwischen einer Schicht von 1300^0 und einer solchen von 0^0 besitzt aus der Formel

$$k_t = k_0 \cdot \frac{1}{t} \int_0^t (1 + a \cdot t)\, dt$$

zu 0,0144, bezogen auf Milligramm und Millimeter, was auf Gramm und Centimeter umgerechnet den Wert 0,000144 ergibt.

Es möge ferner das Explosionsgefäfs von solcher Weite angenommen werden, dafs der abkühlende Einflufs der

---

[1]) Wied. Ann. 44, S. 177 u. 429 (1891).
[2]) Wied. Ann. 34, S. 623 (1888).
[3]) Wied. Ann. 40, S. 696 (1890).

Gefäfswände nicht mehr erkennbar ist, dann sind offenbar die am Rande der Flamme eintretenden Wärmeverluste verschwindend klein gegen die in der Flammenfläche produzierte Wärmemenge. Da nun hinter der fortschreitenden Flamme sich die fortwährend erneueuerte Schicht der heifsen Verbrennungsprodukte befindet, die einen nennenswerten Wärmeverlust der Flamme selbst nach dieser Seite verhindert, so kann nur die Ableitung in der Fortpflanzungsrichtung der Verbrennung in Betracht kommen. Da aber die Flamme dieselbe Richtung verfolgt wie die abgeleitete Wärme, so nimmt sie stets den gröfsten Teil derselben wieder auf und nur der inzwischen durch Strahlung und Übertragung an die Gefäfswände abgegebene Betrag darf als Verlust gerechnet werden.

Um wenigstens Anhaltspunkte für die Gröfsenordnung der Wärmebeträge zu geben, um die es sich hier handelt, möge angenommen werden, dafs sich vor der fortschreitenden Flamme in 1 cm Entfernung dauernd eine kalte Gasschicht von Zimmertemperatur befindet, eine Annahme, die bei einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung von 10 cm in der Sekunde sehr nahe zutrifft. Die 1300° heifse Explosionsflamme würde dann, einfache Wärmeleitung vorausgesetzt, in jeder Sekunde von jedem Quadratcentimeter ihrer Fläche

$$1300 \cdot 0{,}000144 = 0{,}187 \text{ Grammkalorien}$$

auf das kalte Gas übertragen.

Um diesen Wert beurteilen zu können, mufs derselbe in Prozenten der sekundlich in dem gleichen Flammenquerschnitt zur Entwickelung kommenden Verbrennungswärme ausgedrückt werden. Dazu mufs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an der Explosionsgrenze bekannt sein. Hier ergibt sich eine erhebliche Schwierigkeit, denn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird immer kleiner je mehr sich das Gemisch in seiner Zusammensetzung der Explosionsgrenze nähert, und erreicht bei dieser selbst schliefslich den Wert Null. Die Aufgabe würde damit ihren Sinn verlieren, denn an der Explosionsgrenze selbst gibt es eben keine fortschreitende Flamme mehr.

Es ist hiernach klar, dafs sich diese Untersuchung nur auf wirkliche Flammen, und in vorliegendem Falle auf diejenigen Explosionsflammen beziehen kann, die in den eben noch entzündlichen Gemischen kurz vor Erreichung der Explosionsgrenze eintraten. Hier aber war die niedrigste beobachtete Fortpflanzungsgeschwindigkeit etwa 10 cm pro Sekunde Demnach durchläuft 1 qcm der Flammenfläche sekundlich 10 ccm der Gasmischung, die nach dem oben über die Verbrennungswärme der Explosionsgemische Mitgeteilten etwa 5 Grammkalorien[1]) bei der Verbrennung liefern. Von diesem Wärmebetrag würden also unter den gemachten Annahmen 0,187 Grammkalorien an das kalte Gas abgegeben werden, das sind 3,74 % der Verbrennungswärme.

Von diesem Wärmebetrag wird, wie schon oben bemerkt, ein grofser Teil von der fortschreitenden Flamme zurückgewonnen und nur ein kleiner Bruchteil davon geht durch Übertragung auf die Gefäfswände und durch Strahlung verloren. Die wirklichen durch die Ableitung bewirkten Verluste sind daher erheblich geringer. Indessen geht aus dem Gesagten ohne weiteres hervor, dafs diese Verluste mit der Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit beträchtlich wachsen müssen. Bei den Explosionsflammen aber, welche in den eben noch entzündlichen Gemischen auftraten und mit einer Geschwindigkeit von 10 cm fortschritten, werden sie 1 % der Verbrennungswärme kaum übersteigen.

c) Wärmetransport.

Ein heifser Körper erzeugt in einer kalten Gasmasse heftige Strömungen und Wirbelbewegungen, die dadurch entstehen, dafs die dem heifsen Körper benachbarten Gasschichten erhitzt werden, sich ausdehnen, ihr specifisches Gewicht verringern und infolgedessen in die Höhe steigen, während kaltes Gas an die Stelle des fortströmenden erhitzten tritt. So wird von dem heifsen Körper Wärme fortgeführt.

---

[1]) Die noch brennbaren Mischungen enthalten 0,05 % bis 0,1 % mehr brennbares Gas als die Grenzgemische und geben daher eine etwas höhere Verbrennungswärme als diese.

Diese Strömungen und Wirbelbewegungen sind es hauptsächlich, welche den raschen Temperaturausgleich in Gasmassen bedingen.

Es liegt in der Natur der Sache, dafs diese Bewegungen und die damit verbundenen Wärmeübertragungen sich jeglicher Berechnung entziehen. Trotzdem müssen auch diese Vorgänge bei der Beurteilung der Flammentemperatur berücksichtigt werden.

Betrachtet man die langsam fortschreitende Explosionsflamme, so macht dieselbe den Eindruck der äufsersten Ruhe. Irgendwelche heftigen Strömungen von gröfserer Ausdehnung können in ihr oder in ihrer nächsten Nähe wohl kaum vorhanden sein, sonst müfste sich das sicher an der so aufserordentlich beweglichen Flamme erkennbar machen. Es ist das auch leicht verständlich, wenn man bedenkt, dafs die Flamme ja nur eine Reaktion ist, die nacheinander die einzelnen Schichten der ruhenden Gasmasse durchläuft, und die längst in neue ruhende Schichten übergetreten ist, bevor die mit der Erhitzung verbundene Änderung des specifischen Gewichtes die Trägheit der eben verbrannten Gasmasse überwunden und strömende Bewegung erzeugt hat. Erst hinter der Flamme werden die Strömungen in ausgiebigstem Mafse zu stande kommen.

Aufser den grobsichtigen Strömungen werden aber noch Wirbelbewegungen von kleiner und kleinster Ausdehnung zu berücksichtigen sein, und solche können und werden allerdings in der Flamme vorhanden sein, ohne dafs dadurch die Ruhe der ganzen Erscheinung gestört wird. Solche Wirbelungen können aber irgendwie nennenswerte Wärmeverluste nicht veranlassen, denn greifen dieselben von der Flamme in die benachbarte eben verbrannte heifse Gasschicht ein, so bewirken sie nur eine Mischung von Gasteilchen gleicher Temperatur, liegen sie aber auf der Grenze zwischen der Flamme und dem noch unverbrannten Gas, so bewirken sie nur eine Zuführung des letzteren zur Flamme, also eine minimale Verbreiterung der Verbrennungszone, ohne dafs dabei nennenswerte Wärmeverluste veranlafst werden könnten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dafs die fortschreitende Explosionsflamme erhebliche Wärmeverluste durch Strömungen oder Wirbelbewegungen nicht erleiden kann. Solche werden erst bei abnehmender Fortpflanzungsgeschwindigkeit in steigendem Mafse auftreten, wenn sich die Flamme mehr und mehr den Bedingungen nähert, die bei einem ruhenden heifsen Körper in einer kälteren Gasmasse obwalten.

d) Dissociation der Kohlensäure.

Henri Sainte Claire Deville[1]) hat gezeigt, dafs die Kohlensäure bei höheren Temperaturen teilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt. Die gleiche Beobachtung haben später Mallard und Le Chatelier[2]) bei ihren schon vielfach citierten Untersuchungen der explosiven Gasmischungen gemacht, wobei sie erkannten, dafs der Grad des Zerfalls mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Drucke wächst. Beim Wasserdampf dagegen konnten diese beiden Forscher keine Spaltung in die Komponenten beobachten, selbst nicht bei Temperaturen bis 3000°.

Auf Grund der vervollkommneten Erkenntnis der Abhängigkeit chemischer Gleichgewichte von Partialdruck und Temperatur berechnete später Le Chatelier[3]) für eine Anzahl von Temperaturen und Drucken den Zersetzungsgrad der Kohlensäure, und gibt die in Tabelle XI zusammengestellten höchst bemerkenswerten Resultate.

Aus diesen Angaben läfst sich durch Interpolation mit Hilfe der in Tabelle IV[4]) angegebenen Kohlensäuremengen, die gleichzeitig mit genügender Genauigkeit die Partialdrucke darstellen, und der in Tabelle VI[5]) enthaltenen Explosionstemperaturen für jedes Gemisch die Kohlensäuremenge be-

[1]) Compt. rend. 56, S. 195 u. 729.

[2]) Ann. des Mines, 8. série, T. IV (1883), S. 455.

[3]) Ostwald u. van 't Hoff, Zeitschr. für phys. Chemie 2, S. 782 (1888), vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie (1892), I. Bd., S. 204.

[4]) Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 21, S. 362.

[5]) Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 21, S. 363.

rechnen, welche im Augenblick der Explosion in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen bleibt. Für das Leuchtgas mit der niedrigsten Kohlensäuremenge (0,041 vol.) im verbrannten Gemisch ergibt sich der Dissociationsgrad der Kohlensäure zu 1,4 %, für das Äthylen mit einer mittleren Kohlensäuremenge (0,066 vol.) zu etwa 1,5 %, für das Kohlenoxyd mit der gröfsten Kohlensäuremenge (0,16 vol.) zu etwa 1,6 %. Es bleiben also bei der Verbrennung von 1 l der hier genannten Grenzgemische dissociiert: beim Leuchtgas 0,6 ccm, beim Äthylen 1 ccm, beim Kohlenoxyd 2,6 ccm. Das entspricht einer Verminderung der Verbrennungswärme um 1,8 bezw. 3, bezw. 7,8 Grammkalorien, oder um 0,4 % bezw. 0,7 %, bezw. 1,6 %.

Tabelle XI.

Dissociationsgrad der Kohlensäure.

Unter 100 Molekülen Kohlensäure sind zerfallen:

Temperatur ° C.	Druck der Kohlensäure in Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000°	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500°	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000°	40	12,5	8	4	3	3,5
2500°	81	60	40	19	9	4,0
3000°	94	80	60	40	21	10
3500°	96	85	70	53	32	15
4000°	97	90	80	63	45	25

Bei den übrigen hier untersuchten Gasen und Dämpfen liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Leuchtgas und Äthylen.

Die in der Flamme wegen der Dissociation der Kohlensäure nicht zur Entwickelung kommenden Wärmebeträge schwanken also zwischen 0,4 % und 0,8 % der gesamten Verbrennungswärme, erreichen bei Kohlenoxyd den Wert 1,6 % und sind beim Wasserstoff natürlich Null.

e) Zusammenfassung der Wärmeverluste.

Während man für die Strahlung und mehr noch für die Dissociation der Kohlensäure bestimmte Anhaltspunkte hat, die eine Schätzung der hierdurch bedingten Wärmeverluste ermöglichen, konnten für die Beurteilung der durch Ableitung und Wärmetransport verloren gehenden Wärmebeträge nur allgemeine Gesichtspunkte geltend gemacht werden. Es ist indessen möglich, auch hier zu bestimmteren Daten zu gelangen. Mallard und Le Chatelier[1]) konnten aus Druckbeobachtungen bei ihrer Untersuchung explosiver Gasgemische das Abkühlungsgesetz herleiten, welchem eine heifse Gasmasse unterliegt, wenn sie in einem kalten Gefäfs eingeschlossen ist.

Ist T die Temperatur der eingeschlossenen heifsen Gasmasse, 0^0 die Temperatur des Gefäfses, ferner p der Druck des Gases in cm Quecksilbersäule und endlich τ die Zeit, so ergibt sich aus den Angaben der genannten Forscher die Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{d\tau}$, mit welcher das Gas sich abzukühlen beginnt, wie folgt:

1. Für permanente Gase (0,3 CO + 0,7 N_2)

$$\frac{dT}{d\tau} = 0{,}13\ T + \left(\frac{0{,}1055}{p} - 0{,}00033\right) T^2;$$

2. Für Kohlensäure (CO_2)

$$\frac{dT}{d\tau} = 0{,}18\ T + \left(\frac{0{,}0394}{p} + 0{,}00021\right) T^2.$$

Setzt man die Temperatur der heifsen Gasmasse $T = 1300^0$ und $p = 76$ cm Quecksilberdruck, also den Druck der Atmosphäre, so berechnet sich aus obigen Gleichungen:

1. Für permanente Gase

$$\frac{dT}{d\tau} = 1960^0,$$

[1]) Ann. des Mines, 8. serie, T. IV (1883), S. 426.

2. Für Kohlensäure

$$\frac{dT}{d\tau} = 1468^0,$$

d. h. eine Gasmasse von 1300° würde sich in einer Sekunde um 1960 bezw. 1468° abkühlen, wenn die Abkühlung während der ganzen Dauer der Sekunde in gleicher Weise wie im ersten Momente vor sich ginge.

Für die hier untersuchten Explosionsgemische mit kleinem Kohlensäuregehalt in den Verbrennungsprodukten kann rund 1900° als Abkühlungsgeschwindigkeit angenommen werden, eine Gröfse, die natürlich nur für die Temperatur 1300° gilt und mit Erhöhung der Temperatur beträchtlich wächst.

Betrachtet man nun wiederum die mit 10 cm Geschwindigkeit fortschreitende Explosionsflamme und berechnet aus dem Vorstehenden die Abkühlung, welche eine Gasschicht von 1 mm Dicke und der Flammentemperatur (hier 1300°) während der Zeit erfahren würde, in welcher sie von der Flamme durchlaufen wird, so findet man für die Zeit $^1/_{100}$ Sekunde und für die Abkühlung 19° oder 1,5 %.

Da die Flamme sicher dünner ist als $^1/_2$ mm, so sind die durch Leitung, Strömung und reine Temperaturstrahlung bedingten Wärmeverluste derselben auch sicher kleiner als 1 % der Verbrennungswärme, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit die angegebene Gröfse von etwa 10 cm besitzt. Ist dieselbe kleiner, so sind die Wärmeverluste entsprechend gröfser, da hier zwischen der Zeit und der abgegebenen Wärmemenge Proportionalität besteht.

Zum gleichen Resultat hatten die bei der Behandlung der Leitfähigkeit angestellten Überlegungen geführt, und diese Übereinstimmung darf wohl als ein Zeichen dafür angesehen werden, dafs trotz der Unsicherheit der Annahmen die Ergebnisse der Überlegung sich nicht erheblich von der Wirklichkeit entfernen.

Fafst man nun die einzelnen Wärmeverluste zusammen, so hat man zu setzen:

1. für die durch die chemische Reaktion veranlafste Strahlung . . . . . 1 bis 2 %
2. für die Wärmeverluste durch Temperaturstrahlung, Leitung und Strömung . . ½ » 1 »
3. für Dissociation der Kohlensäure . . . ½ » 1,6 »

zusammen 2 bis 4,6%

Die Gesamtwärmeverluste sind also im Mittel etwa zu 3% der Verbrennungswärme bei der vorliegenden Untersuchung zu veranschlagen. Beim Kohlenoxyd wird etwa 4½% in Anrechnung zu bringen sein.

Da die Grundlagen, auf welchen diese Schätzungen beruhen, eine sichere Berechnung der Wärmeverluste nicht gestatten, so hat es zunächst keinen Zweck, diese Gröfsen für die einzelnen Gasmischungen besonders zu ermitteln, zumal da die möglichen Schwankungen sich innerhalb sehr enger Grenzen bewegen.

5. Die Flammentemperatur an den Explosionsgrenzen.

Die Diskussion der Wärmeverluste führt zu Ergebnissen, die nun benutzt werden können, um die »wirklichen Explosionstemperaturen« annäherungsweise zu bestimmen. Man kann, ohne die Fehlergrenze der Bestimmungen zu überschreiten, die in Tabelle I dieses Abschnittes angegebenen Explosionsgrenzen als diejenigen Gasmengen betrachten, welche eben noch eine Verbrennung ermöglichen, bei welchen also die Entzündlichkeit der Gemische beginnt, und kann die daraus berechneten »theoretischen Explosionstemperaturen« (Tabelle VI) in derselben Weise vermindern, wie die Verbrennungswärmen durch die Wärmeverluste vermindert werden. Diese abgekürzte Rechnungsweise ist durch die sonstigen Unsicherheiten sowohl der Explosionsgrenzen als auch namentlich der Wärmeverluste gerechtfertigt. Es ergeben sich so in runden Zahlen die in Tabelle XII wiedergegebenen Daten.

Tabelle XII.

Flammentemperaturen der Grenzgemische.

	Art des Gases	° Cels.
Bürette	Wasserstoff	766°
	Wassergas	1050°
	Leuchtgas	1220°
	Acetylen	1240°
	Kohlenoxyd . . .	1370°
	Methan	1400°
Cylinder	Äthylen	1290°
	Alkohol	1290°
	Äther	960°
	Benzol	1310°
	Pentan	1250°
	Benzin	1400°

Beim Wasserstoff wurde im kugeligen Litergefäfs die Explosionsgrenze 8,7 gefunden, was einem Gehalt von 8,5 % trockenem Wasserstoffgas im Gemisch entspricht; danach würde sich die Flammentemperatur im Grenzgemisch zu rund 710° berechnen.

Es möge noch besonders hervorgehoben werden, dafs die hier ermittelten Explosionstemperaturen keine der Materie des brennbaren Gases eigentümlichen Konstanten darstellen. Sie sind lediglich diejenigen Temperaturen, welche die langsam fortschreitenden Flammen in den eben noch entzündlichen Gemischen der hier untersuchten Gase und Dämpfe mit Luft besitzen müssen. Dabei ist vorausgesetzt, dafs die Verbrennung in genügend weiten Räumen vor sich geht, um von dem abkühlenden Einflufs der Gefäfswände praktisch unabhängig zu sein. Das ist aber, wie schon im Eingang der Arbeit hervorgehoben wurde, bei den hier zu anderen Zwecken angestellten Versuchen, namentlich bei den Versuchen in der Bürette, nicht streng der Fall. Daher sollen die hier berechneten Temperaturen auch nur angenäherte Werte sein, die

immerhin sicher genug ermittelt sind, um über die Höhe der Verbrennungstemperaturen praktisch wertvolle Anhaltspunkte[1]) zu geben.

6. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung.

Es erübrigt noch, einige Worte über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung hier anzufügen, die an sich eine höchst interessante Gröfse ist und die mit den Explosionsgrenzen im engsten Zusammenhang steht; gibt doch die Explosionsgrenze diejenige Gaszusammensetzung, in welcher die Fortpflanzungsgeschwindigkeit den Wert Null erreicht. Sie ist ebenso wie die Explosionsgrenze von der Natur des brennbaren Gases und der Art und Menge der im Gemisch enthaltenen inerten Gase abhängig. Dieser Zusammenhang zwischen den Explosionsgrenzen und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit würde ermöglichen, aus dem Studium der letzteren wertvolle Schlüsse auf die Gesetzmäfsigkeiten zu ziehen, welche die Explosionsgrenzen beherrschen.

Die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist schon mehrfach Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen. Nach den ersten Schätzungen von H. Davy[2]) hat sie zuerst Bunsen[3]) für Wasserstoffknallgas zahlenmäfsig ermittelt, indem er das explosive Gemisch aus einer Öffnung in dünner Platte ausströmen liefs, den Gasstrahl anzündete und dann die Strömungsgeschwindigkeit allmählich verringerte,

---

[1]) So läfst sich z. B. aus diesen Ergebnissen die oft beobachtete Thatsache erklären, dafs Gasmotoren, welche mit Leuchtgas anstandslos laufen, bei der Verwendung von Wassergas »Frühzündungen« ergeben. Denn die Explosionstemperatur liegt beim Wassergas erheblich niedriger, als beim Leuchtgas, und dieser Unterschied mufs bei der im Cylinder der Gasmotoren stattfindenden Kompression noch gröfser werden, da die Explosionsgrenze beim Kohlenoxyd mit steigendem Druck fällt, also auch die Explosionstemperatur niedriger wird.

[2]) Philosophical Transactions 1816, S. 8.

[3]) Bunsen, Gasometr. Methoden, II. Aufl. (1877), S. 317.

bis die Verbrennung in das Gefäfs zurückschlug. Er fand so den hohen Wert von 34 m in der Sekunde.

Schlössing und De Mondésir[1]) haben später die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung in Kohlenoxydluftgemischen bestimmt, indem sie dieselben in einseitig geschlossenen Röhren verpufften.

Im Jahre 1875 veröffentlichte Mallard[2]) einige Untersuchungen über diesen Gegenstand, und zum ersten Male finden wir denselben theoretisch beleuchtet. Seine Betrachtungen führen ihn zur Aufstellung folgender Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u, der Verbrennungstemperatur T_v, der Entzündungstemperatur T_e und der Anfangstemperatur t des Gasgemisches darstellen soll:

$$u = \frac{a}{a} \cdot \frac{T_v - T_e}{T_e - t},$$

worin a und a konstante Gröfsen sind, die von der Natur der Gase und der Form und Gröfse der Gefäfse abhängen, in welchen die Verbrennung vor sich geht.

Fonseca[3]) hat für Knallgase aus verschiedenen brennbaren Gasen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dadurch bestimmt, dafs er die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstrahles berechnete, bei welcher die Flamme gerade auf der Ausströmungsöffnung aufsitzt. Er findet für

$2\,H_2 + O_2$	35	m	pro	Sekunde
$2\,CO + O_2$	1,40	»	»	»
$CH_4 + 2\,O_2$	2,10	»	»	»
$PH_3 + 2\,O_2$	9,20	»	»	»
$CN + O_2$	0,44	»	»	»

[1]) Die Arbeit ist von den Genannten nicht veröffentlicht worden. Die Ergebnisse wurden durch mündliche Mitteilung überliefert und sind in den Leçons sur la dissociation S. 46 von Henri Sainte Claire Diville angeführt.

[2]) Ann. des Mines (7) 7, S. 355 ff. (1875).

[3]) Journal de sciencias matematicas, physicas et naturales, Num. XXVII (1880), Lissabon.

Bei Gelegenheit einer spektrophotometrischen Untersuchung gefärbter Flammen hat Gouy[1]) unter anderem auch die Abhängigkeit der Flammenform von den Dimensionen des Brenners, der Strömungsgeschwindigkeit und der Natur der brennenden Gase bezw. Gemische untersucht[2]) und beiläufig erwähnt, dafs man aus der Gröfse der inneren Brennfläche und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Brennermündung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung berechnen könne.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Entzündungsgeschwindigkeit haben Mallard und Le Chatelier[3]) nach verschiedenen Methoden durchgeführt und daran in ähnlicher Weise wie vorher Mallard theoretische Betrachtungen geknüpft. Sie fanden, dafs im allgemeinen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional mit den zum Luftvolumen zugesetzten Volumen brennbaren Gases bis zu einem Maximum steigt und dann wieder abfällt. Die Lage des Maximums entspricht einer Mischung, die etwas mehr brennbares Gas enthält als von dem vorhandenen Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann.

A. Witz[4]) hat aus seinen Beobachtungen an Gasmotoren einige Fortpflanzungsgeschwindigkeiten abgeleitet, die einigermafsen von den Angaben der vorgenannten Forscher abweichen.

Endlich ist hier die Arbeit von W. Michelson[5]) über die Entzündungsgeschwindigkeit von Gasgemischen anzuführen, bei deren Ausführung die von Gouy vorgeschlagene Methode zur Anwendung kam. Diese Arbeit ist für das Studium der Flammen von grofser Bedeutung. Sie enthält eine grofse Anzahl Bestimmungen von Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, die den von Mallard und Le Chatelier[6]) abgeleiteten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit u, der Verbren-

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. 1879, S. 1.
[2]) l. c. S. 27, speciell S. 32.
[3]) Ann. des Mines (8) 4, S. 296 (1883).
[4]) A. Witz, Journ. de phys. (3) 4, S. 311 (1885).
[5]) Wied. Ann. 37, S. 1 ff. (1889).
[6]) Ann. des Mines (8) 4, S. 343 (1883).

nungstemperatur T_v, der Entzündungstemperatur T_e und der Anfangstemperatur t des Gemisches, sowie Wärmeleitfähigkeit l und der Wärmekapacität c zu bestätigen scheinen. Die Gleichung von Mallard und Le Chatelier ist

$$u = \frac{l\,(T_v - T_e)}{c\,(T_e - t)} \cdot f\,(T_v,\ T_e),$$

worin $f\,(T_v, T_e)$ eine Funktion der beiden Temperaturen darstellt, deren Form und Gröfse bisher nicht hat ermittelt werden können.

Schlufsbemerkungen.

Alle diese Untersuchungen geben wertvolles experimentelles Material, doch ist die theoretische Behandlung der Gesetzmäfsigkeiten, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit beherrschen, noch nicht so weit gediehen, um für die Untersuchung über die Explosionsgrenzen wesentliche neue Gesichtspunkte zu bieten.

Immerhin läfst sich auch jetzt schon aus den theoretischen Erwägungen Nutzen ziehen. Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wirklich der Temperaturdifferenz $T_v — T_e$ proportional und nimmt man für T_e die Explosionstemperatur, dann erkennt man leicht, dafs in der Nähe der Explosionsgrenzen der Wert von $T_v — T_e$ sich sehr rasch der Null nähert, da T_v proportional mit der Menge des brennbaren Gases abnimmt. Umgekehrt proportional aber dem Wert $T_v - T_e$ ist ein Teil der Wärmeverluste, die ihrerseits eine Verminderung von T_v bedingen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist daher der Temperaturdifferenz $T_v — T_e$ nur so lange annähernd proportional, als die Wärmeverluste verschwindend klein sind. In der Nähe der Explosionsgrenzen aber fällt sie fast plötzlich zu Null ab und definiert somit scharf die Grenze.

Die Betrachtungen über die Wärmeverluste haben ergeben, dafs ein Teil derselben, der mit a bezeichnet werden möge, von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u unabhängig, ein anderer Teil b derselben umgekehrt proportional ist. Führt

man diese Beziehung noch in die Gleichung der Explosionsgrenze ein, so folgt:

$$E = 100 \cdot \frac{c \cdot (T_e - t) + a + \frac{b}{u}}{V}.$$

Die Gröfse T_e ist hier, wie auch wahrscheinlich in dem Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wesentlich von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig, die auch in der von Mallard und Le Chatelier angeführten Funktion $f\ (T_v,\ T_e)$ enthalten ist.

Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist ihrerseits von der Art und Menge der Gase wie auch von der Temperatur abhängig und ist für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung wie auch für die Lage der Explosionsgrenzen geradezu bestimmend. Ihre Gröfse wie auch die Gesetzmäfsigkeit, die sie beherrscht, ist noch nicht erforscht und daher ist es vorläufig nicht möglich, zu einem befriedigenden mathematischen Ausdruck für die Explosionsgrenzen oder die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu gelangen.

Es mufs weiteren Studien vorbehalten bleiben, in der angedeuteten Richtung Klarheit zu schaffen und damit die Erkenntnis der so aufserordentlich interessanten Vorgänge in brennenden Gasen zu fördern.

Druck von R. Oldenbourg in München.

3 0112 072803213